

DIE STROMFUNKTIONALE
BEI DER
BINÄREN ISOTONEN OSMOSE

Stephan Hahl

1975

Die Stromfunktionale

bei der

binären isotonen Osmose

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwigs-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Stephan Hahl

aus Maising

1975



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Dickel

2. Prof. Dr. J. Voittländer

Tag der mündl. Prüfung: 13. November 1975

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom WS 1972/73
bis einschließlich SS 1975 am Physikalisch - Chemischen
Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. Dickel

möchte ich für die Überlassung des Themas, die wertvollen
Ratschläge und Anregungen, sowie für das stets gezeigte
Interesse an dieser Arbeit sehr herzlich danken.

Den Vorständen des Instituts,

Herrn Prof. G. Ertl und Herrn Prof. J. Voitländer

bin ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, für die
materielle Unterstützung durch das Institut und für ihre
wohlwollende Anteilnahme zu großem Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die
Gewährung einer Sachbeihilfe.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Begriffsdefinition	1
1.2 Problemstellung	3
2. Die theoretischen Grundlagen	4
2.1 Beispiel eines integrablen Falles	4
2.2 Die Grenzen der kausalen Beschreibung	6
2.3 Das Stromfunktional	7
2.4 Die Hamilton'sche charakteristische Funktion (Eikonalfunktion)	9
2.5 Der Gang der Lösung	11
3. Die Verknüpfung zwischen Strömen und Kräften bei der Osmose	12
3.1 Der Ansatz	12
3.2 Das Variationsproblem	15
3.3 Die Zeitvariation	15
3.4 Die Transformation von Routh	17
3.5 Die Extremalenfläche im Streifen dx	18
3.6 Der Unabhängigkeitssatz	19

	Seite
3.7 Die Kanonische Variable und das Eikonal	19
3.8 Die Erdmann-Weierstraß'sche Eckenbedingungen	21
3.9 Die Extremalenfläche und das Randwertproblem	22
3.10 Die Kräftebilanz	23
3.11 Die Randbedingungen	25
3.12 Die Determinante	27
3.13. Das Bezugssystem	32
3.14 Die Kräftebilanz einschließlich der Zwangskräfte	36
3.15 Die Konstruktion der Extremalenfläche des Lösungsmittels	40
4. Die Meßapparatur	42
4.1 Die Zelle für die isotonen Versuche	42
4.2 Die Zelle für die Permeationsversuche	43
5. Die Experimente	47
5.1 Die Bestimmung der allgemeingültigen Membraneigenschaften	49
5.2 Die Bestimmung des Konzentrationsprofils	53
5.3 Die Bestimmung des Gesamtreibungskoeffizienten R_L	61
5.4 Die Bestimmung der Differenz der Reibungskoeffizienten R_i	65

	Seite
6. Zusammenfassung	69
7. Literaturverzeichnis	71
8. Anhang: Tabellen und graphische Darstellungen	74
9. Lebenslauf	120

1. Einleitung

1.1. Begriffsdefinition

Fließt durch ein Diaphragma ein Teilchenstrom, so ist in der Regel mit diesem ein Strom des Lösungsmittels gekoppelt, in dem die Teilchen gelöst sind. Dies bezeichnet man als Osmose.

Der "Mitführungsstrom" ist aber nicht der einzige Lösungsmittelstrom, den man in Diaphragmen beobachtet. Vielmehr entsteht ein solcher Lösungsmittelstrom auch aufgrund einer osmotischen Differenz.

Im allgemeinen sind das Lösungsmittel Wasser und die gelösten Partikeln Ionen, das Diaphragma eine Membran.

Die ersten Beobachtungen der Osmose hat Nollet 1748 gemacht, der auch den Namen dafür geprägt hat (1). Seither hat es viele Arbeiten darüber gegeben, die fast alle eines gemeinsam haben: Der Wasserstrom wird erzeugt:

1. durch die osmotische Differenz, d.h. durch unterschiedliche chemische Potentiale auf beiden Seiten der Membran.
2. durch die Kopplung der Partikelströme mit dem Lösungsmittelstrom.

Um die Kopplung des Lösungsmittelstroms mit den Ionenströmen auszuschalten, und so die osmotische Differenz alleine zu messen, benützt man ein semipermeables Diaphragma (4).

Wir wollen jedoch die Kopplung der Ionenströme mit dem Wasserstrom untersuchen und müssen deshalb die osmotische Differenz ausschalten, dazu benützen wir die sogenannte isotone Osmose. Liegen links und rechts der Membran Lösungen verschiedener Salze, jedoch mit gleichem chemischen Potential an, so spricht

man von isotonen Lösungen.

Im vorliegenden Fall, verwenden wir z.B. HCl - NaCl - Gemische, wobei auf der einen Seite der Membran vorwiegend sich HCl befindet, auf der anderen Seite NaCl. Daher entstehen zwei einander entgegengesetzte Ionenströme j_{Na} und $-j_H$. Obwohl das Lösungsmittel Wasser keine Potentialdifferenz besitzt, beobachtet man einen nicht unerheblichen Wasserstrom und spricht hier von binärer isotoner Osmose.

Diesen Fall hat zum erstenmal Franke untersucht (5).

Für die Kopplung zwischen Lösungsmittelstrom j_L und Partikelstrom $j_1 = j_{Na} = -j_H$ hat er folgende Formel abgeleitet:

$$j_L = \left[\frac{1}{2} \frac{R_1 - R_2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} c_L \right] j_1 \quad (1.1)$$

In dieser Formel stellt j_1 die unabhängige, j_L die abhängige Variable dar. Die Größen R_1 , R_2 , c_1 , c_2 stellen Koeffizienten dar, nämlich R_1 , R_2 die Reibungskoeffizienten und c_1 , c_2 die Konzentrationen der Ionensorten 1 und 2 (z.B. Na und H). Diese Formel ist nur anwendbar, wenn innerhalb der Membran die Koeffizienten feste Werte annehmen. Dies ist aber nur der Fall, wenn an den Grenzen der Membran nur sehr kleine Konzentrationsunterschiede herrschen. Im allgemeinen sind R_1 , R_2 , c_1 , c_2 innerhalb der Membran nicht konstant, sondern die Reibungskoeffizienten R_i hängen von den Konzentrationen c_i und diese wiederum vom Ort x ab. (Siehe auch Lit: 7, 8, 11, 12, 20, 22, 24, 25, 27, 28, 29, 33, 36, 37).

1.2. Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, eine Formel für die Kopplung von Ionen- und Lösungsmittelströmen zu finden, die auch bei großen Konzentrationsunterschieden noch gültig ist. Mit dieser Formel soll dann experimentell die Abhängigkeit der Konzentrationen c_i vom Ort x und die der Reibungskoeffizienten R_i von c_i untersucht werden.

Hierbei zeigte es sich, daß das auf den ersten Blick einfache Problem zu seiner Lösung einige Umwege erfordert.

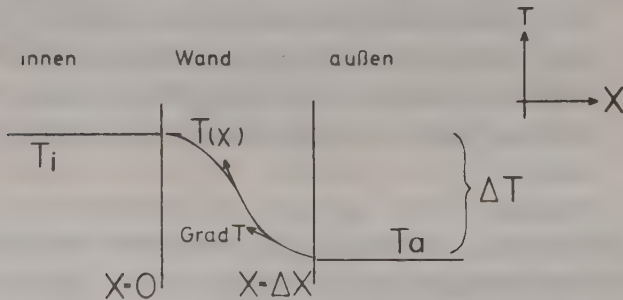
Um die Notwendigkeit der Umwege zu erklären, soll kurz aufgezeigt werden, weshalb eine direkte Problemlösung nicht möglich ist: Eine solche direkte Problemlösung wäre nämlich, die Formel 1 in der Weise auf größere Konzentrationsunterschiede anwendbar zu machen, indem man über diesen Bereich integriert. Dies verbietet sich aber, da ja keine Integrationsvariable in der Formel auftritt.

Wohl gibt es Fälle, bei denen Transporterscheinungen so beschrieben werden, daß lokal gültige Formeln über größere Bereiche integriert werden können. Das ist der Fall, wenn dabei eine Integrationsvariable auftritt, wie das folgende Beispiel zeigt.

2. Die theoretischen Grundlagen

2.1. Beispiel eines integrierbaren Falles

Will man bei einer gegebenen Außentemperatur T_a in einem Zimmer die gegebene Temperatur T_i erreichen, so hängt die dazu notwendige Heizleistung vom Wärmefluß J_w durch die Wand ab. Nach einiger Zeit stellt sich ein stationärer Zustand ein, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Temperatur in der Wand von T_i nach T_a abfällt: Die Temperatur in der Wand wird eine Funktion des Ortes und man bezeichnet die Temperaturkurve $T(x)$ als Gefällskurve (s. Abb. 1).



Ist ein Temperaturgefälle wie in der Abbildung (1) vorhanden, dann fließt von innen nach außen ein Wärmestrom. Man setzt den Wärmefluß proportional dem Gradienten der Gefällskurve $\text{grad } T$ und bezeichnet diesen Gradienten als Gefällsfunktion.

Für den Wärmefluß gilt:

$$J_w = - C(x) \frac{dT}{dx} \quad (2.1)$$

$C(x)$ ist der Wärmeleitungskoeffizient der Wand, der in der Regel von Ort zu Ort verschieden ist. Deshalb ist die Beziehung (2.1) nur ortslokalisiert anwendbar, wenn wir den Gradienten (s. Abb. 1) an einer bestimmten Stelle bilden.

Das ist aber bei dem vorliegenden Problem nicht unmittelbar möglich, da weder die Gefällskurve noch die Gefällsfunktion bekannt sind. Dagegen sind die Temperaturen T_1 in $x = 0$ und T_a in $x = \Delta x$ und der Wärmeleitungskoeffizient $C(x)$ als Funktion des Ortes bekannt. Mit diesen Angaben kann man das vorliegende Problem dann lösen, wenn man sich auf den stationären Zustand beschränkt, in dem gilt:

$$J_w = \text{const.} \quad (2.2)$$

Im Gegensatz zum vorhergehenden Problem (Gl.1.1) tritt in Gleichung (2.1) die Integrationsvariable x auf. Damit ist das Problem lösbar, wenn wir es nur mit einer Koordinate x (eindimensionales Problem) zu tun haben, denn man kann dann die Gleichung (2.1) separieren und integrieren.

Man erhält:

$$J_w = \frac{T_1 - T_a}{\int_{x=0}^{x=\Delta x} \frac{1}{C(x)} dx} \quad (2.3)$$

Gemäß dieser Formel ist der Strom J_w von der Kurve $C(x)$ abhängig. Man sagt, daß J_w ein Funktional der Kurve $C(x)$ ist.

Wenn wir ein Diffusionsproblem betrachten, erhalten wir eine der Wärmeleitung analoge Beschreibung.

Anstelle der Gleichungen 2.1 und 2.3 gilt dann:

$$J = - D \, dc/dx \quad (2.4)$$

(1. Fick'sches Gesetz)

Der Strom J ist eine Funktion des Diffusionskoeffizienten D und des Konzentrationsgradienten dc/dx . Durch zu Gleichung 2.3 analoge Integration entsteht:

$$J = \frac{c_0 - c_1}{x = \Delta x \int_{x=0}^{\Delta x} \frac{dx}{D(x)}} \quad (2.5)$$

wobei c_0 und c_1 die Konzentrationen im Punkt $x = 0$ und $x = \Delta x$ sind.

2.2. Die Grenzen der kausalen Beschreibung

Um den Unterschied zwischen den beiden Gleichungen 2.4 und 2.5 zu verstehen, sei folgendes gesagt: Gleichung 2.1 und 2.4 stellen die kausale Beschreibung eines physikalischen Problems dar. Der Gradient dT/dx bzw. dc/dx wird als Ursache des Stroms aufgefaßt. Da der Gradient wie in Abb. 1 an jeder Stelle einen anderen Wert annehmen kann, beschränkt sich die kausale Beschreibung auf einen bestimmten Ort.

Im Gegensatz dazu liegt dem Strom in Gleichung 2.3 bzw. 2.5 keine lokalisierbare Ursache zugrunde, da der Gradient und damit die treibende Kraft wie in Abb. 1 gezeigt an jeder Stelle einen anderen Wert annimmt.

Probleme wie sie in den Gleichungen 2.3 und 2.5 beschrieben werden, bezeichnet man als teleologische Probleme (im Gegensatz zu den kausalen aus den Gleichungen 2.2 und 2.4). Sie sind dadurch charakterisiert, daß feste Randwerte (T_i , T_a) bzw. (c_o , c_1) am Rand eines Bereichs vorgegeben sind, und die Ströme als Funktionale aufgefaßt werden. Darauf werden wir im folgenden Kapitel noch näher eingehen.

2.3. Das Stromfunktional

Im allgemeinen ist eine Funktion zwischen zwei Punkten jedoch nicht vom Weg unabhängig. Zur Verdeutlichung hier je ein Beispiel:

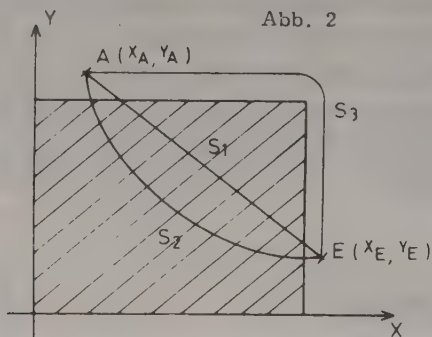
1) Will man einen Stein von der Erdoberfläche (h_o) auf eine bestimmte Höhe h_1 bringen, so hängt der Arbeitsaufwand, der dazu nötig ist, nur von der Höhe h_1 ab (wenn man die Reibung vernachlässigt):

$$A = f(h_o, h_1) \quad (2.6)$$

2) Will man jedoch einen Stein von einem Punkt A zu einem Punkt E auf einem Tisch ziehen (die Reibung darf hier natürlich nicht vernachlässigt werden), so hängt der notwendige Arbeitsaufwand von der Länge des Weges ab, auf dem man den Stein von A nach E zieht (Sh. Abb. 2).

Dabei gilt für die zu leistende Arbeit folgende lokal gültige Gleichung:

$$dA = K ds \quad (2.7)$$



Die für den ganzen Transport zu leistende Arbeit ist somit ein Wegintegral:

$$A = \int_S f(x_A, y_A, x_E, y_E) ds \quad (2.8)$$

In diesem Fall bezeichnet man die Arbeit als ein Funktional des Weges $s(x, y)$ von A nach E. Ist die zu überwindende Reibungskraft auf der ganzen x-y-Ebene konstant, so hängt A nur von der Länge des Weges s ab; das muß aber nicht der Fall sein: Stellen wir uns vor, der in Abb. 2 schraffierte Bereich sei aus Beton, außen herum jedoch Eis, so ist der Weg S_3 derjenige, der den geringsten Aufbeitsaufwand erfordert, um einen Gegenstand (z.B. einen Holzklotz) von A nach E zu ziehen.

Ebenso ist die Größe und damit die Arbeitsleistung der Osmoseströme in einer Membran von ihrem gegenseitigen Verhältnis, also von J_i / J_L , und von ihren Wegen abhängig. Deshalb spricht man hier von einem Stromfunktional.

Mit Funktionalen hat es insbesondere der Thermodynamiker zu tun. Betrachtet man etwa die Formel:

$$dQ = dU - dA = C_V dT + \frac{RT}{V} dV \quad /$$

dann hängt die Wärme Q von dem durch die Koordinaten V und T gegebenen Weg ab.

Will man aber vom Weg unabhängig sein, so erreicht man das dadurch, daß man das obige Differential in ein/totales Differential verwandelt, indem man es mit einem integrierenden Faktor multipliziert.

Eine solcherart erhaltene wegunabhängige Funktion nennt man Zustands- oder Potentialfunktion.

Ebenso will man bei der Osmose aus dem Stromfunktional eine Potentialfunktion machen. Leider geht es nicht einfach dadurch, daß man mit einem integrierenden Faktor multipliziert, sondern man muß auf eine dem Fermat'schen Prinzip verwandte Methode zurückgreifen, die insbesondere Hamilton entwickelt hat.

2.4. Die Hamilton'sche charakteristische Funktion (Eikonalfunktion)

Hamilton befaßte sich mit der Berechnung optischer Instrumente. Dabei benützte er die Fermat'sche Forderung, das Licht durchlaufe vom Punkt A zum Punkt E den Weg, auf dem es die kürzeste Zeit benötigt (Fermat'sches Prinzip der geometrischen Optik) (9, 10).

Dieses Prinzip erweiterte Hamilton: Er interessierte sich nicht nur für die Form des Lichtwegs, sondern auch für die Zeit, die das Licht benötigt, um von A nach E zu gelangen. Diese Zeitdauer, aufgefaßt als Funktion der Koordinaten der beiden Punkte.

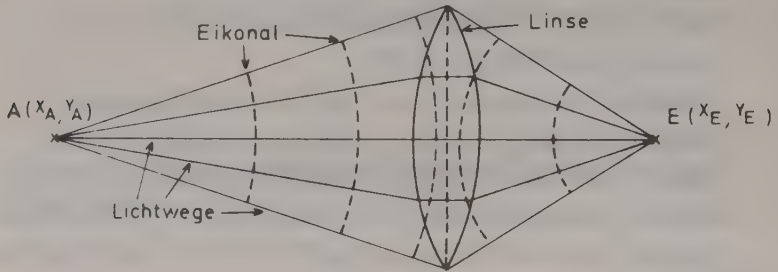
nannte er charakteristische Funktion oder Eikonalfunktion. Man spricht in diesem Fall von einem Anfangspunkt $A(x_A, y_A)$ - Endpunktproblem $E(x_E, y_E)$, und man schreibt die Eikonalfunktion:

$$T(x_A, y_A, x_E, y_E) = \int_{\bar{x}, \bar{y}, \dot{\bar{x}}, \dot{\bar{y}}} F(\bar{x}, \bar{y}, \dot{\bar{x}}, \dot{\bar{y}}) dt \quad (2.9)$$

Kann der Endpunkt E auf einer Kurve variieren, so spricht man von einem Anfangspunkt-Endkurven-Problem.

Die Eikonale geben die Flächen gleicher Laufzeit des Lichts an (S. Abb. 3).

Abb. 3 Eikonale in der geometrischen Optik



Man überzeuge sich, daß in der obigen Figur alle Strahlen, die im Zeitpunkt t_0 vom Punkt A ausgehen, gleichzeitig im Punkt E ankommen, unabhängig davon, welchen Weg sie zwischen A und E gelaufen sind.

Wenn also die Laufzeit des Lichts vom Weg unabhängig ist, so wird die Eikonalfunktion bezüglich der Zeit eine "Potentialfunktion."

Besitzt bei einem Anfangspunkt-Endkurven-Problem jeder Punkt E auf der Endkurve eine und nur eine Extremale zum Anfangspunkt A und geht durch jeden Punkt des betrachteten Gebietes eine und nur eine Extremale, so spricht man von dem Gebiet (nach Weierstrass) als einem Extremalenfeld (13, 14).

2.5. Der Gang der Lösung

Das in der Hamilton'schen Idee verborgene Prinzip läßt sich wie folgt aussprechen: Kennt man die Extremalbedingung und damit die Extremalen einer Strömung (also beim Licht das Fermat'sche Prinzip und damit den daraus folgenden Strahlengang), so kann man immer eine vom Weg unabhängige Funktion gewinnen. Diese Verallgemeinerung hat ihren Niederschlag im Hilbert'schen Unabhängigkeitssatz gefunden (15)

Damit sind wir am Kernpunkt der Methode angelangt, mittels der wir das vorliegende Problem lösen wollen und die wir im Folgenden kurz umreißen wollen.

Stellen wir bei der isotonen Osmose einen Wasserstrom fest, dann verlangt die thermodynamische Beschreibung eines Effekts eine treibende Kraft, die sich als Gradient einer Potentialfunktion darstellen läßt. Diese können wir aber gewinnen, wenn es uns gelingt, den Effekt der isotonen Osmose aus einem Extremalprinzip herzuleiten.

Dies ist tatsächlich möglich. Die Formel 1.1 wurde nämlich aufgrund des Braun-Le Chatelier'schen Prinzip gergeleitet, wonach der Wasserstrom beim Durchgang der Ionen dem Zwang ausweicht. Durch Anwendung des Hilbert'schen Unabhängigkeitssatzes können wir damit die zugeordnete Potentialfunktion gewinnen. Da der Gradient die Integrationsgröße dx enthält, können wir analog wie in Gleichung 2.5. die Integration durchführen und damit die Formel 1.1 über einen größeren Bereich erstrecken.

3. Die Verknüpfung zwischen Strömen und Kräften bei der Osmose

3.1. Der Ansatz

Sollen dn_i Mol einer gelösten Substanz mit einer mittleren Geschwindigkeit v_i transportiert werden, so benötigt man die Kraft:

$$dK_i = R_i (v_i - v_L) dn_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.1)$$

R_i stellt dabei den molaren Reibungsindex zwischen den Teilchen i und der Lösung L dar, v_L die mittlere Geschwindigkeit der Lösung. v_i und v_L sind relativ zu einem Bezugssystem, das später bestimmt wird. Die Zahl dn_i von Teilchen der Art i ist gegeben durch:

$$dn_i = c_i q dx. \quad (q = \text{Querschnitt})$$

Berücksichtigen wir nun folgende Relation:

$$c_i v_i = \dot{n}_i / q \quad (i = 1, 2, \dots, N, L), \quad (\dot{n}_i = dn_i / dt),$$

so gilt für die benötigte Kraft K_i :

$$\frac{dK_i}{q dx} = R_i \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.2)$$

Fließen insgesamt N solcher Partikelströme, dann ist wegen des Gesetzes actio et reactio die auf das Lösungsmittel ausgeübte spezifische Kraft:

$$- \frac{dK_L}{q dx} = \sum_{i=1}^N R_i \left(\frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} - \frac{\dot{n}_i}{q} \right) \quad (3.3)$$

Multipliziert man die Kräfte dK_i und dK_L mit den zugeordneten Wegen ds_i bzw. ds_L , dann resultiert der spezifische Arbeitsaufwand, der zur Aufrechterhaltung der N Partikelströme und des Wasserstroms erforderlich ist.

Führt man die Multiplikation aus, so erhält man für den spezifischen Arbeitsaufwand:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 A}{q dx dt} &= \sum_{i=1}^N \frac{d^2 A_i}{q dx dt} - \frac{d^2 A_L}{q dx dt} = \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right) \frac{\dot{n}_i}{q} + \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} - \frac{\dot{n}_i}{q} \right) \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} = \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.4)$$

Man sieht sofort, daß die in der letzten Zeile stehende quadratische Form durch Anwendung des Euler'schen Satzes über homogene Funktionen in den vorhergehenden Ausdruck übergeht.

Die Extremale kann hier im Differentiellen hergeleitet werden.

Dazu setzen wir j anstelle von $\dot{n}/q$ (2, 3). Damit schreibt sich der Ausdruck $d^2 A_L / q dx dt$:

$$\frac{d^2 A_L}{q dx dt} = \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{c_i} \left(j_L \frac{c_i}{c_L} - j_i \right) \cdot j_L \frac{c_i}{c_L} \quad (3.5)$$

Dieser Ausdruck muß nach j_L differenziert und die erhaltene Summe gleich Null gesetzt werden:

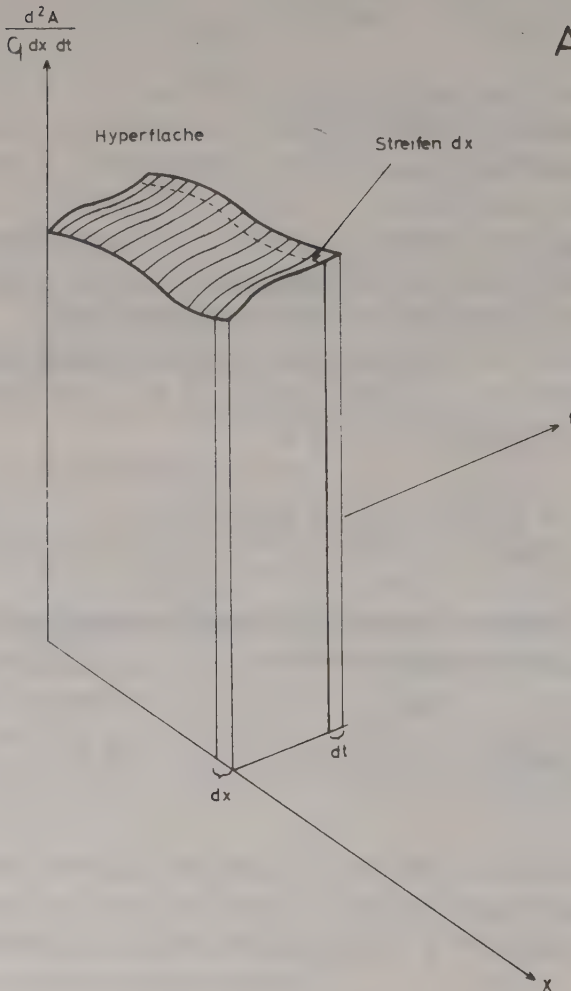
$$\frac{d}{dj_L} \left(\frac{d^2 A_L}{q dx dt} \right) = \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{c_L} \left(2 \frac{c_i}{c_L} j_L - j_i \right) = 0 \quad (3.6)$$

Im Fall der binären isotonen Osmose mit den Ionenströmen

$J_1 = -J_2$ erhält man daraus durch einfache Rechnung direkt die Franke'sche Formel:

$$J_1 = \frac{1}{2} \frac{R_1 - R_2}{R_1 c_1 + R_2 c_2} c_L \cdot j_1 \quad (3.7)$$

Abb. 4



3.2. Das Variationsproblem

Wir wollen uns aber nicht auf einen differentiellen Bereich beschränken, deshalb suchen wir eine Formel, die allgemein gültig ist.

Dazu fordern wir, daß die Transportarbeit A einen minimalen Wert annehmen soll. Dann muß die Variation δA verschwinden:

$$\delta A = \delta \int_t \int_x \sum_i \left[\frac{R_i}{c_i} \frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right] q \, dx \, dt \quad (3.8)$$

$$= 0.$$

Das Problem besteht darin, eine über der $x - t$ Grundfläche liegende Extremalenfläche (Hyperfläche) zu konstruieren, deren $N+1$ zu x und t orthogonale Koordinaten durch die in der ersten Zeile von Gleichung 3.4 rechtsstehenden spezifischen Arbeitsleistungen dargestellt werden. Dabei müssen bestimmte Randbedingungen erfüllt werden, die in Kapitel 3.6 näher beschrieben werden (S. Abb. 4).

3.3. Die Zeitvariation

Um die eben beschriebene Extremalenfläche zu finden, denken wir uns, daß sie in "Streifen" der Breite dx zerschnitten wird. Im ersten Schritt beschränken wir uns auf die Zeitvariation in einem solchen Streifen dx (S. Abb. 4).

Der in Gleichung 3.8 in den eckigen Klammern stehende Integrand stellt dann die Lagrange-Funktion im Streifen dx dar. Dafür schreiben wir gemäß Gleichung 3.4 :

$$dL = \sum_{i=1}^N dL_i + dL_L = \sum_{i=1}^{N,L} dL_i \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} dL &= \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right) \frac{\dot{n}_i}{q} q dx + \\ &\quad \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} - \frac{\dot{n}_i}{q} \right) \frac{\dot{n}_L}{q} q dx \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right)^2 q dx \quad (3.10) \end{aligned}$$

Unter Verwendung dieser Gleichung schreibt sich jetzt das Variationsproblem im Streifen dx :

$$\int_{t_0}^{t_e} dL dt = 0 \quad (3.11)$$

Dabei nehmen c_i und R_i in jedem Streifen feste Werte an, die jedoch von Streifen zu Streifen variieren können.

Das Verschwinden des Ausdrucks 3.11 bedeutet nach Euler das Verschwinden der ersten Variation:

$$\begin{aligned} \delta (dA) &= \left[\eta(t) dL_{\dot{n}_i} \right]_{t_0}^{t_e} - \int_{t_0}^{t_e} \left(\frac{d}{dt} dL_{\dot{n}_i} - dL_{\dot{n}_i} \right) \eta(t) dt \\ &= 0 \text{ für } (i = 1, 2, \dots, N, L) \quad (3.12) \end{aligned}$$

($\eta(t)$: beliebige, einmal stetig differenzierbare Funktion)
Dies ist gewährleistet, wenn jeder der beiden rechterhand stehenden Ausdrücke verschwindet. Das erreicht man bei dem in eckigen Klammern stehenden "Divergenzausdruck" dadurch, daß man $\eta(t_0) = \eta(t_e) = 0$ setzt, bei dem Integral-

ausdruck dadurch, daß man den in runden Klammern stehenden Integranden gleich Null setzt.

Beachtet man, daß dL gemäß Gleichung 3.10 nicht von $\dot{n}_i$ abhängt, dann verschwindet der Integrand, wenn wir setzen:

$$dL_{\dot{n}_i} = \Pi_i q dx = \text{const} \quad (i = 1, 2 \dots N, L) \quad (3.13)$$

Der Multiplikator $q dx$ folgt aus dem Umstand, daß nach Gleichung 3.10 dL einen Differentialausdruck darstellt.

Die Werte der Konstanten Π_i müssen aus physikalischen Bedingungen ermittelt werden, im vorliegenden Fall also aus den Randbedingungen, die wie schon erwähnt, später festgelegt werden. Die Forderung $\eta(t_o) = \eta(t_e) = 0$ würde nämlich eine Einschränkung bedeuten, die mit den natürlichen Randbedingungen nicht verträglich ist.

Deshalb lassen wir diese Forderung fallen. So ist das Verschwinden des Divergenzausdrucks nur dann für beliebige Werte von t_o und t_e gewährleistet, wenn in der Gleichung 3.13 $\Pi_i = 0$ gesetzt wird. Daraus folgt direkt, daß alle Werte für $dL_{\dot{n}_i}$ verschwinden (18).

3.4. Transformation von Routh

Wir erhalten für beliebig vorgeschriebene Werte von Π_i dann Lösungen für Gleichung 3.13, wenn wir zum Integranden in Gleichung 3.10 das Differential $-\sum_{i=1}^{N,L} \dot{n}_i \Pi_i q dx$ hinzufügen.

Anstelle von Gleichung 3.9 erhalten wir den neuen Integranden:

$$dL^* = \sum_{i=1}^N (dL_i - \dot{n}_i \Pi_i q dx) + dL_L - \dot{n}_L \Pi_L q dx \quad (3.14)$$

Leiten wir dL nach $\dot{n}_i$ ab, wobei wir für dL den Ausdruck aus Gleichung 3.10 einsetzen, dann erhalten wir genau die Bedingung aus Gleichung 3.13 für beliebige Π_i durch die Forderung $dL_{\dot{n}_i}^* = 0$.

3.5. Die Extremalenfläche im Streifen dx

Die Lösung des Variationsproblems 3.11 besteht darin, unter allen Kurven $n_i(t)$ diejenigen Kurven $\bar{n}_i(t)$ zu finden, auf denen wir fortschreiten müssen, um dem Integral 3.11 einen minimalen Wert zu erteilen. Wären diese Kurven bereits bekannt, man bezeichnet sie als Gefällskurven, so würden sie in jedem Zeitpunkt t diejenigen Werte der Ableitungen $\dot{\bar{n}}_i$ liefern, die dem Integral 3.11 den geforderten minimalen Wert erteilen. Wir bezeichnen die Werte dieser Ableitungen mit j_i , und schreiben

$$\dot{\bar{n}}_i = j_i \quad (i = 1, 2, \dots, N, L) \quad (3, 15)$$

Die Funktionen $\bar{n}_i(t)$ sind unsere oben erwähnten Gefällsfunktionen.

Wir erhalten so ein System von $N+1$ gewöhnlichen Differentialgleichungen, deren Lösung uns eine Extremalenfläche im Streifen dx liefert.

Die hierzu noch erforderlichen Werte j_i erhalten wir, wenn wir uns die Extremalbedingungen 3.13 nach den $\dot{n}_i$ aufgelöst denken, wobei wir in 3.13 auf der linken Seite für dL den in Gleichung 3.10 erhaltenen Wert einsetzen.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte von $\dot{n}_i$ stellen die gesuchten Werte von j_i dar. Im Abschnitt 3.10 wird dies im einzelnen durchgeführt.

3.6. Der Unabhängigkeitssatz

Ein Vergleich von Gleichung 3.4 und 3.10 zeigt, daß der Integrand in Gleichung 3.10 diejenige Leistung angibt, die erforderlich ist, um die Ströme $\dot{n}_i$ im Streifen dx aufrecht zu erhalten. Dementsprechend liefert das Integral 3.11 diejenige Arbeit, die zur Aufrechterhaltung der Ionenströme $\dot{n}_i$ erforderlich ist, wobei die Arbeit noch von der Größe des Wasserstroms abhängt, wie man sich aufgrund des Auftauchens der $\dot{n}_L$ in der Gleichung leicht überzeugen kann.

Mittels des Unabhängigkeitssatzes läßt sich eine Potentialfunktion gewinnen, die die Arbeit als Funktion der Anzahl der durch den Streifen dx transportierten Partikel liefert. Nehmen wir an, daß die Werte für j_i bereits bekannt sind, dann schreibt sich der Unabhängigkeitssatz für die Funktion dL im Streifen dx :

$$\int_{t_0}^{t_e} \left[dL(j_1, j_2, \dots, j_L) + \sum_{i=1}^{N_L} (\dot{n}_i - j_i) dL_{j_i} \right] dt = \int_{t_0}^{t_e} dL(\bar{n}_1, \dots, \bar{n}_L) dt \quad (3.16)$$

Das linkerhand stehende Integral muß auf irgendeinem Weg $n(t)$, das rechterhand stehende längs den Integralkurven $\bar{n}_i(t)$ der Differentialgleichungen 3.15 genommen werden. Andernfalls gilt das in Klammern gesetzte Ungleichheitszeichen und es bleibt die Aussage, daß der Wert des rechterhand stehenden Funktionalis für alle Wege, die nicht auf der Extremalenfläche liegen, größer ist als für Wege, die auf ihr liegen (18).

3.7. Die Kanonische Variable und das Eikonal

Wir führen nun die neue Variable Π_i ein, die wir folgendermaßen definieren:

$$(dL_{\dot{n}_i})_{\dot{n}_i \rightarrow j_i} = \Pi_i q dx \quad (3.17)$$

π_i bezeichnet man als kanonische Variable. Ist die Differentialgleichung 3.15 erfüllt, so geht die Gleichung 3.13 in die Gleichung 3.16 über.

Wir subtrahieren in Gleichung 3.16 beiderseits das totale Differential

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{NL} \dot{n}_i dL_{j_i} : \\ & \int_{t_0}^{t_e} \left[dL(j_1 \dots j_L) + \sum_{i=1}^{NL} (\dot{n}_i - j_i) dL_{j_i} - \sum_{i=1}^{NL} \dot{n}_i dL_{j_i} \right] dt \\ & = \int_{t_0}^{t_e} dL(\bar{n}_1 \dots \bar{n}_L) - \sum_{i=1}^{NL} \dot{n}_i dL_{j_i} \quad dt \quad (3.18) \end{aligned}$$

Berücksichtigt man auf der rechten Seite die Bedingung:

$$\sum \dot{n}_i dL_{j_i} = \pi_i \dot{n}_i q dx \quad (3.17)$$

und:

$$dL^* = dL - \sum \pi_i \dot{n}_i q dx \quad (3.14)$$

so erhält man aus 3.18 :

$$\int_{t_0}^{t_e} \left[dL(j_1 \dots j_L) - \sum_{i=1}^{NL} j_i dL_{j_i} \right] dt = \int_{t_0}^{t_e} dL^*(\bar{n}_1 \dots \bar{n}_L) dt \quad (3.19)$$

Beachtet man, daß dL gemäß Gleichung 3.10 eine homogene Funktion in $\dot{n}_i$ ist, dann läßt sich der in Gleichung 3.19 links stehende Eikonalausdruck nach Einführung der kanonischen Variablen π_i aufgrund des Euler'schen Satzes über homogene Funktionen folgendermaßen schreiben:

$$dG = - \int_{t_0}^{t_e} \left[\frac{q}{2} \sum_{i=1}^{NL} j_i \pi_i dx \right] dt \quad (3.20)$$

3.8. Die Erdmann-Weierstraß'schen Eckenbedingungen

Stoßen zwei Phasen I und II zusammen (z. B. der Phasenübergang Lösung - Membran), so weist die Extremale des Stromes eine Ecke auf. Die Koordinaten des Eckpunktes P_k müssen dann einem extremalen Wert entsprechen. Daraus ergeben sich die Erdmann-Weierstraß'schen Eckenbedingungen.

$$\left[dL - \sum_{i=1}^{N_i L} j_i^I dL_{j_i^I} \right]^I = \left[dL - \sum_{i=1}^{N_i L} j_i^{II} dL_{j_i^{II}} \right]^{II} \quad (3.21)$$

$$(dL_{j_i^I})^I = (dL_{j_i^{II}})^{II}$$

Beachtet man, daß dL eine homogene Funktion zweiten Grades ist, so kann man wiederum den Euler'schen Satz anwenden.

Beachtet man noch 3.21, so kann man folgende Gleichung schreiben:

$$\sum_{i=1}^{N_i L} (j_i^I - j_i^{II}) dL_{j_i^I} = 0 \quad (3.22)$$

Daraus schließt man auf die Stetigkeit der Ströme beim Durchgang eines Phasenüberganges bzw. einer Ecke:

$$j_i^I = j_i^{II} \quad (3.23)$$

Diese Bedingung 3.23 ist eine Folge der Quellenfreiheit unseres betrachteten Gebietes, die wir durch Nullsetzen des Divergenzausdruckes 3.12 bei der ersten Variation erreicht haben.

3.9. Die Extremalenfläche und das Randwertproblem

Die Gleichung 3.20 stellt die Eikonalfunktion im Streifen dx dar. Würden wir uns mit dieser begnügen, so wäre das Problem mit der Angabe vorgeschriebener Randwerte gelöst. Es würde dann genügen, wenn wir die Differentiale $\pi_i dx$ als kleine Differenzen vorgegebener Randwerte am Streifen dx auffassen. Es wird aber die ganze Eikonalfäche gesucht, die sich gemäß dem im Abschnitt 3.3 Gesagten durch Summation über alle Streifen ergibt (bzw. durch Integration). Wir müssen also das Integral $\int dG$ von x_0 bis x_e erstrecken. Nur in den Punkten x_0 und x_e sind jetzt die Randwerte $G(x_0)$ und $G(x_e)$ vorgeschrieben und nicht mehr an den einzelnen Streifen dx . Die Forderung nach der Stetigkeit der Funktion $G(x)$ ist für die Integration hinreichend.

Da in jedem der Streifen dx , aus denen sich unsere Extremalenfläche zusammensetzt, die Parameter π_i verschiedene Werte annehmen können, müssen wir sie als Funktion $\pi_i(x)$ der Ortsvariablen x auffassen. Wir gewinnen jetzt die Extremalenfläche G , indem wir diejenigen Funktionen $\pi_i(x)$ ermitteln, die bei frei wählbaren Randbedingungen dem Integral:

$$G = \int_{x_0}^{x_e} dG = \int_{x_0}^{x_e} \int_{t_0}^{t_e} \sum \frac{q}{2} j_i \pi_i(x) dt dx \quad (3.24)$$

einen minimalen Wert erteilen.

Potentialfunktionen erfüllen bekanntlich diese Forderung.

Also setzen wir:

$$\bar{\mu}'_i = -\frac{q}{2} \pi_i(x) \quad \bar{\mu}'_i = d\mu / dx \quad (3.25)$$

für $i = 1, 2, \dots, N, L.$

Wir fassen die Funktionen $\Pi_i(x)$ als die Gradienten der Potentialfunktionen μ_i auf. Ersetzen wir in Gleichung 3.24 gemäß Gleichung 3.15 die j_i durch die $\bar{n}_i$, so läßt sich Gleichung 3.24 folgendermaßen schreiben:

$$G = \int_{t_0}^{t_e} \sum_{X_0}^{X_e} \sum \bar{n}_i \mu'_i dx dt = \int_{t_0}^{t_e} \sum j_i (\mu(x_0) - \mu(x_e)) dt \quad (3.26)$$

$\mu(x_0)$ und $\mu(x_e)$ stellen jetzt die an den Rändern vorgeschriebenen Potentialwerte dar.

Die Funktionen $\mu(x)$ sind also die ortsabhängigen Gefällskurven, die zugehörigen Ableitungen $\mu'(x)$ sind die zugeordneten Gefällsfunktionen.

Die Gleichung 3.25 ist das Pendant zu Gleichung 3.15. Die Extremalenfläche ist also durch die Schar der Gefällsfunktionen

μ'_i und $\bar{n}_i$ bestimmt. Diese Größen sind jedoch nicht voneinander unabhängig, wie wir in den folgenden Kapiteln sehen werden.

3.10 Die Kräftebilanz

Wir setzen für dL den in Gleichung 3.10 gefundenen Ausdruck in Gleichung 3.14 ein und erhalten so:

$$\begin{aligned} dL^* = & \sum_{i=1}^N \left(\frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right) \frac{\dot{n}_i}{q} - \dot{n}_i \Pi_i \right) q dx \\ & + \sum_{i=1}^N \left(\frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_L}{q} \frac{c_i}{c_L} - \frac{\dot{n}_i}{q} \right) \frac{\dot{n}_L}{q} - \dot{n}_L \Pi_L \right) q dx \end{aligned}$$

Diesen Ausdruck differenzieren wir nach $\dot{n}_i$ und multiplizieren beide Seiten mit $q c_i^{1/2}$ und setzen $dL_{\dot{n}_i}^* = 0$; so erhalten wir:

$$R_i \left(\frac{j_i}{q} - \frac{j_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right) = \frac{q}{2} c_i \pi_i \quad (3.27)$$

$$- \sum R_i \left(\frac{j_i}{q} - \frac{j_L}{q} \frac{c_i}{c_L} \right) = \frac{q}{2} c_L \pi_L \quad (3.28)$$

Man erkennt sofort, daß die zweite Gleichung nichts anderes als die Summe der darüberstehenden Gleichungen ist. Da die Ausdrücke dimensionsmäßig spezifische Kräfte darstellen (S. Gleichung 3.5 und 3.6) und die Summe aller linkerhand stehenden $N+1$ Zeilen von Gleichung 3.27 und 3.28 verschwindet, folgt daraus auch das Verschwinden der rechterhand stehenden Kräftesumme, also:

$$\sum_{i=1}^{N+1} \frac{q}{2} c_i \pi_i = - \sum_{i=1}^{N+1} c_i \bar{\mu}'_i = 0$$

$$\bar{\mu}'_i = \text{grad} \bar{\mu}_i$$

Die in Gleichung 3.27 und 3.28 auf der rechten Seite stehenden Kräfte kann man als Aktionskräfte auffassen, die auf der linken stehenden als Reaktionskräfte. Diese Gleichungen gewährleisten, daß die Summe aller Kräfte verschwindet, wie es nach dem Gesetz von actio et reactio sein muß.

Jede der in 3.27 rechts stehenden Konstanten π_i stellt die Gesamtkraft dar, die auf das Ion i wirkt. Diese Gesamtkraft kann sich zusammensetzen aus jeweils einer Kraft, die durch ein chemisches Potential μ_i und ein elektrisches Potential φ oder durch eine Druckdifferenz ΔP erzeugt wird. Für die Gesamtkraft können wir also schreiben (F = Faradaykonstante, z_i = Ladung, V_i = Volumen der Teilchensorte i):

$$\frac{q}{2} \pi_i = - \bar{\mu}'_i = - \text{grad } \mu_i - V_i \text{ grad } P - Fz_i \text{ grad } \varphi \quad (3.29)$$

für $i = 1, 2 \dots N, L$.

da ja die Einzelkräfte nichts anderes als die Gradienten der jeweiligen Potentiale sind.

Durch das Überstreichen des Vektors $\bar{\mu}'_i$ wollen wir zum Ausdruck bringen, daß wir es mit einer Kräftesumme zu tun haben. Die Größen $\bar{\mu}'_i$ stellen also die Gesamtkraftvektoren dar.

In dieser Arbeit beschäftigen wir uns mit der isotonen Osmose, bei der sich Gleichung 3.29 vereinfacht, da $\text{grad } P = 0$ ist, wie der Name Isotonie sagt. Ferner gilt hier noch:

$$\sum_i \text{grad } \mu_i = 0 = \text{grad } \mu_L^0$$

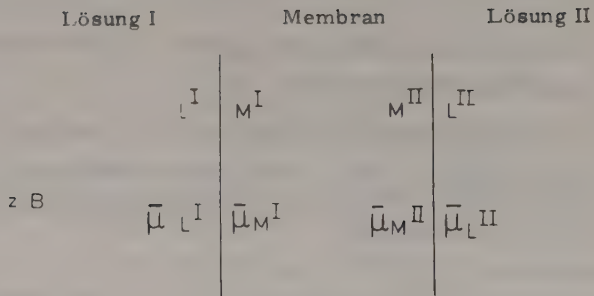
Es kann aber auch vorkommen, daß nicht die Strombedingungen physikalisch vorgegeben sind, sondern die Kräftebedingungen. Das ist z.B. beim Quellungsdruck der Fall, der eine charakteristische Eigenschaft der Membran darstellt.

Unser weiteres Vorgehen ist nun dadurch charakterisiert, daß wir die Bedingungen für die Ströme bzw. die Kräfte erst nachträglich einführen. Damit bleiben also alle bisherigen Ansätze unverändert, insbesondere die Gleichungen 3.4, 3.27, 3.28.

3.11 Die Randbedingungen

Unter Randbedingungen verstehen wir diejenigen Bedingungen für die Kräfte, die wir an den beiden Grenzflächen Membran-Lösung vorliegen haben. Zur Erklärung der im Folgenden benützten Abkürzungen soll folgende Skizze dienen:

Abb. 5



Wie allgemein in der Thermodynamik, so gilt auch hier, daß die Potentiale stetig sind, d. h. daß sie keine Sprünge machen. Deshalb müssen an den Grenzflächen Lösung - Membran gemäß Abb. 5 für die Potentiale folgende Bedingungen gelten:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_L^I &= \bar{\mu}_M^I \\ \bar{\mu}_L^{II} &= \bar{\mu}_M^{II} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Damit folgt für die Potentialdifferenz zwischen den Grenzflächen der Membran:

$$\bar{\mu}_M^I - \bar{\mu}_M^{II} = d\bar{\mu}_M = d\bar{\mu}_L = \bar{\mu}_L^I - \bar{\mu}_L^{II}$$

Dividieren wir die mittlere Bedingung durch dx , so erhalten wir:

$$\text{grad } \bar{\mu}_{iM} = \text{grad } \bar{\mu}_{iL} \quad (3.31)$$

Es können also die zwischen den Membranflächen wirksamen Vektoren der Gesamtkräfte $\bar{\mu}'_i$ und π_i durch die entsprechenden Vektoren der angrenzenden Lösungen ersetzt werden. Gleichung 3.31 stellt damit die Stetigkeit der Kräfte dar.

3.12. Die Determinante

Durch Vergleich von 3.27 und 3.28 erkennt man sofort die lineare Abhängigkeit von 3.27 und 3.28. Um zu erfahren, ob die N Ionenströme voneinander linear unabhängig sind, beschäftigen wir uns mit der Determinante des durch die Gleichung 3.27 gebildeten Systems.

Wir eliminieren aus den Gleichungen 3.27 und 3.28 den Strom des Lösungsmittels, indem wir Gleichung 3.28 nach j_L/q auflösen. Den so erhaltenen Ausdruck

$$\frac{j_L}{q} = \frac{\sum_{k=1}^N \left(\frac{R_k j_k}{q} - \frac{q}{2} c_k \pi_k \right)}{\sum_{k=1}^N \frac{R_k c_k}{c_L}}$$

setzen wir in Gleichung 3.27 ein. Nach Umstellung erhalten wir das folgende System von N -Gleichungen:

$$\frac{R_i c_i}{\sum_{k=1}^N R_k c_k} - \sum_{k=1}^N \left(\frac{R_k j_k}{q} - \frac{q}{2} c_k \pi_k \right) = \dots \quad (3.32)$$

$$\left(\frac{R_i j_i}{q} - \frac{q}{2} c_i \pi_i \right) \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

Wir denken uns jetzt die in Klammern stehenden Ausdrücke:

$$\frac{R_i j_i}{q} - \frac{q}{2} c_i \pi_i = x_i$$

als Komponenten eines Vektors ξ und schreiben damit an Stelle von Gleichung 3.32:

$$\mathcal{U}\xi = 0$$

$$\left(\frac{R_1 c_1}{\sum R_k c_k} - 1 \right) x_1 + \left(\frac{R_1 c_1}{\sum R_k c_k} \right) x_2 + \dots + \left(\frac{R_1 c_1}{\sum R_k c_k} \right) x_N = 0$$

$$\left(\frac{R_2 c_2}{\sum R_k c_k} \right) x_1 + \left(\frac{R_2 c_2}{\sum R_k c_k} - 1 \right) x_2 + \dots + \left(\frac{R_2 c_2}{\sum R_k c_k} \right) x_N = 0$$

$$\left(\frac{R_N c_N}{\sum R_k c_k} \right) x_1 + \left(\frac{R_N c_N}{\sum R_k c_k} \right) x_2 + \dots + \left(\frac{R_N c_N}{\sum R_k c_k} - 1 \right) x_N = 0$$

Dieses System hat als Lösung sicher die triviale Lösung

$$x_i = 0 \text{ oder}$$

$$\frac{R_i j_i}{q} = \frac{q}{2} c_i \pi_i \quad (3.33)$$

Eine nicht triviale Lösung gibt es, falls die Determinante der

Koeffizientenmatrix des Systems $\mathcal{U}$ verschwindet. Um

das zu untersuchen, werden wir die Determinante ausrechnen.

Dazu multiplizieren wir die erste Zeile mit $\sum R_k c_k / R_1 c_1$

und die zweite mit $\sum R_k c_k / R_2 c_2$ usw. bis zur N-ten

Zeile und erhalten so für die Koeffizientenmatrix $\mathcal{U}$ die Matrix

$$\mathcal{U}^*$$

Nunmehr multiplizieren wir die ersten $N-1$ Zeilen der Reihe nach mit $- R_1 c_1 / \sum_k R_k c_k$ bzw. $- R_2 c_2 / \sum_k R_k c_k$ usw.

Dadurch werden die Diagonalelemente der Unterdeterminante Det_{N-1} alle $= 1$ und die Elemente $a_{iN} = - R_i c_i / R_N c_N$ für $i = 1, 2, 3, \dots, N-1$.

Die Determinante ändert sich um den Faktor:

$$(-1)^{N-1} \prod_{i=1}^{N-1} \left(\sum_k R_k c_k / R_i c_i \right)$$

Dann addieren wir alle $N-1$ Zeilen zur N -ten Zeile und erhalten so die Matrix $\mathcal{U}^{***}$. Da alle Diagonalelemente den Wert 1 haben außer dem Element a_{NN} , gibt dieses sofort den Wert von $\text{Det } \mathcal{U}^{***}$ an. Die Determinante von $\mathcal{U}^{**}$ ist gleich der Determinante von $\mathcal{U}^{***}$ mal den vorher angegebenen Faktoren.

$$1 \quad 0 \quad \dots \quad 0 \quad - R_1 c_1 / R_N c_N$$

$$0 \quad 1 \quad \dots \quad 0 \quad - R_2 c_2 / R_N c_N$$

($\mathcal{U}^{***}$)

$$0 \quad 0 \quad \dots \quad 1 \quad - R_{N-1} c_{N-1} / R_N c_N$$

$$0 \quad 0 \quad \dots \quad 0 \quad a_{NN}$$

mit:

$$\begin{aligned} a_{NN} &= \left(\sum_{k=1}^N R_k c_k / R_N c_N - 1 \right) + \left(\sum_{i=1}^{N-1} - R_i c_i / R_N c_N \right) \\ &= \left(\sum_{k=1}^N R_k c_k / R_N c_N - 1 \right) - \left(\sum_{i=1}^N R_i c_i / R_N c_N - 1 \right) = 0 \end{aligned}$$

Da aber in U^{***} der Koeffizient $a_{NN} = 0$ ist, folgt für die Determinanten:

$$\text{Det } U^{***} = 0 = \text{Det } U$$

Da $\text{Det}_{N-1} = 1$ und $\text{Det}_N = 0$ ist, folgt daraus, daß die ersten $N-1$ Zeilen voneinander linear unabhängig und die N -te Zeile eine Linearkombination der ersten $N-1$ Zeilen ist. Damit gibt es außer der trivialen Lösung

$$\frac{R_i \cdot j_i}{q} = \frac{q}{2} c_i \pi_i$$

noch nicht triviale Lösungen.

3.13. Das Bezugssystem

Die durch das System 3.32 gegebene triviale Lösung kann man sofort erhalten, wenn man im System 3.27

$$j_L = 0 \quad (3.34)$$

setzt. Diese Lösung ist aber im Falle der Osmose unbrauchbar, da man hier den Wasserstrom relativ zur Membran beschreiben will. Das erreicht man, indem man zunächst den Strom des Festions $F = N$ gleich Null setzt und fordert:

$$j_F = 0 \quad (3.35)$$

Bedingungen derart, wie sie durch Gleichung 3.34 und 3.6 beschrieben werden, bezeichnet man als "i-th component" System, wobei die Komponente i als Bezugssystem betrachtet wird.

Der Unterschied zwischen den beiden letzten Gleichungen ist ganz erheblich. In der Membran ist nämlich jedes Festion einzeln mit dem Netzwerk verbunden, woraus die Gleichung 3.35 resultiert. Die Bedingung 3.34 wird im allgemeinen jedoch für Systeme angewandt, bei denen sich eine Lösung in einem ruhenden Gefäß befindet. In diesen Fällen wird das Lösungsmittel entgegen den gelösten Stoffen diffundieren und an den Gefäßwänden reflektiert werden. Die Bedingung ist somit physikalisch nicht sinnvoll, weil in Wirklichkeit unter den gegebenen Umständen Konvektionsströme auftreten.

Bei der Gewinnung der Gleichungen 3.27 und 3.28 haben wir die $N+1$ Variablen $j_1, j_2, \dots, j_N, j_L$ als voneinander unabhängig angesehen. Die Determinante Δ ist aber Null

und zeigt dadurch, daß zumindest ein Strom von den übrigen linear abhängig ist. Dadurch sehen wir, daß das Bezugssystem noch unbestimmt ist.

Bei der Osmose müssen wir aber a priori ein bestimmtes Bezugssystem festlegen, nämlich den Wasserstrom relativ zur Membran. Nach der Festlegung eines Bezugssystems betrachten wir jetzt den Wasserstrom nicht mehr als unabhängige Variable, sondern als Funktion der N Ionenströme, wie es die Ermittlung der Determinante erfordert.

Diese Abhängigkeit des Wasserstroms von den Ionenströmen muß bei der Differentiation nach $\dot{n}_i$ in Abschnitt 3.10 beachtet werden. Wir kennen jedoch nicht die Funktion

$j_L = f(j_1, j_2, \dots, j_N)$. Deshalb gehen wir folgendermaßen vor: Unter Beibehaltung der Isotonie, d.h. die Summe der Gradienten der chemischen Potentiale verschwindet, führen wir als neue Variable den hydrostatischen Druck ein und erhalten aus Gleichung 3.29 :

$$\frac{q}{2} \pi_L = -V_L \text{ grad } P \quad (3.36)$$

Wir denken uns jetzt den Druckgradienten so gewählt, daß

$j_L = 0$ wird. Dann führen wir die Operation $dL_{\dot{n}_i}^*$ für $i = 1, 2 \dots N$ aus.

Auf diese Weise erhalten wir die Ausdrücke 3.27 mit der Spezialisierung, daß $j_L = 0$ ist. Wir setzen 3.27 in 3.26 ein, wobei wir für die dL_i die in 3.10 gewonnenen Ausdrücke verwenden und $(q/2) \pi_L$ nach 3.36 ersetzen.

So erhalten wir:

(3.37)

$$dL^* = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \pi_i - \pi_i \right) \dot{n}_i q dx + \sum_{i=1}^N \left(\frac{R_i}{c_L} \left(\frac{\dot{n}_L c_i}{q c_L} - \frac{\dot{n}_i}{q} \right) + 2V_L \text{grad } P \right) \frac{\dot{n}_L}{q} q dx$$

Nachdem wir auf diese Weise die Ionenströme durch die Randbedingungen festgelegt haben, führen wir jetzt die Operation

$dL_{\dot{n}_L}$ im Punkt $j_L = 0$ durch und erhalten:

(3.38)

$$\frac{j_L}{q} = 0 = \frac{1}{2q} \frac{\sum_{i=1}^{N-1} j_i R_i}{\sum_{i=1}^N R_i c_i} c_L - \frac{c_L^2}{\sum_{i=1}^N R_i c_i} V_L \text{grad } P$$

Da der Strom der Festionen $j_F = 0$ ist, muß im Zähler von 3.38 nur über $N - 1$ Glieder summiert werden. Wenn wir $j_F = j_N = 0$ setzen, summieren wir einfach über $i = 1, 2, \dots, N - 1$.

Bei den Reibungskoeffizienten R_i ziehen wir die von Festion (R_F) und Gegenion (R_i) gemäß $R_i + R_F = R_{iF}$ zusammen. So können wir die Summation im Divisor ebenfalls auf $N - 1$ Glieder beschränken und schreiben so anstelle von Gleichung 3.38:

(3.39)

$$\frac{j_L}{q} = \frac{1}{2q} \frac{\sum_{i=1}^{N-1} j_i R_i}{\sum_{i=1}^{N-1} R_{iF} c_i} c_L - \frac{c_L^2}{\sum_{i=1}^{N-1} R_i c_i} V_L \text{grad } P$$

Unter Berücksichtigung der Isotonie ($\text{grad } P = 0$) vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$\frac{j_L}{q} = \frac{1}{2q} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{j_i R_i}{R_i F_i} c_L \quad (3, 40)$$

j_L stellt nichts anderes dar als die Steigung der Lagrange-schen Funktion im Punkt $j_L = 0$. Diese Steigung bleibt aufgrund der linearen Abhängigkeit von Strömen und Kräften in jedem anderen Punkt $j_L \neq 0$ erhalten. Deshalb gilt Gleichung 3, 39 auch für $j_L \neq 0$.

3.14. Die Kräftebilanz einschließlich der Zwangskräfte

In der Physik unterscheidet man zwischen konservativen Kräften und nicht konservativen, die auch Zwangskräfte genannt werden. Die konservativen Kräfte leisten Arbeit und können durch den Gradienten eines Potentials beschrieben werden. Die Zwangskräfte leisten keine Arbeit und sind auch nicht durch Potentiale vorgegeben, sondern ihre Größe richtet sich nach der ihr entgegenwirkenden Kraft.

Das Gesetz, daß die Summe aller Kräfte verschwinden muß, gilt selbstverständlich auch bei der Anwesenheit von Zwangskräften, das heißt, die Summe aller konservativen und nicht konservativen Kräfte ist Null.

Wir müssen zwei Arten von Zwangskräften unterscheiden. Die erste Art wirkt von außen auf das beobachtete System ein. Dies ist z.B. der Fall, wenn ein schweres in ein leichtes Gas diffundiert. Wenn der die beiden Gase einschließende Behälter fest mit der Erde verbunden ist, übt er eine Zwangskraft derart auf die beiden Gase aus, daß der Schwerpunkt des -Systems verschoben wird.

Die zweite Art von Zwangskräften tritt nur innerhalb des beobachteten Systems auf. Dies ist z.B. bei den Kräften der Fall, die auf die Festionen wirken, die an der Matrix der Membran verankert sind.

Diesen zweiten Fall wollen wir im weiteren behandeln. Den Ausgangspunkt für unsere Überlegungen bildet die Gleichung 3.27 . Dort haben wir bis jetzt das N-te Ion als frei angesehen. Jetzt wollen wir es als an der Matrix der Membran fixiert betrachten. Um das in unserer Stromgleichung auszu-

drücken, addieren wir zur N-ten Gleichung die Beziehung:

$$\frac{j_F}{q} = - \frac{1}{R_F} \cdot c_F \cdot z_F \cdot F \cdot \phi_F' \quad (3.41)$$

Dadurch verschwindet wegen $j_F - j_F = 0$ dieser Strom. Der in 3.41 rechts stehende Ausdruck beschreibt die Zwangskraft, also die Kraft, die gerade erforderlich ist, um das N-te Ion, das Festion, gegen die Wirkung der anderen Kräfte, die auf es einwirken, an der Netzwerkmatrix festzuhalten. Wir drücken hier die Zwangskraft durch die ihr entgegenwirkende Kraft aus. Deshalb ist in diesem Fall die Beschreibung über einen Gradienten eines Potentials möglich. Daß wir die Zwangskraft durch den Gradienten eines elektrischen Potentials beschreiben, hat folgenden Grund: Durch die Beziehung

$$\sum z_i F j_i = 0 \quad (3.42)$$

ist bekanntlich das Diffusionspotential gegeben. Führt man nun in diese Gleichung die Bedingung 3.35 ein, so ändert sich natürlich das Diffusionspotential. Dieser Änderung entspricht aber genau das in 3.41 auf der rechten Seite stehende Festionenpotential.

Bei der Aufstellung des vollständigen Kräfteschemas müssen wir außerdem berücksichtigen, daß die Membran einem auf ihr lastenden hydrostatischen Druck eine Zwangskraft P_Z entgegensetzt. Dieser Fall muß so behandelt werden, als ob ein Gewicht einen Druck auf einen Tisch ausübt und dieser wiederum den entsprechenden Gegendruck auf das Gewicht, wobei es sich in beiden Fällen um Zwangskräfte handelt.

Schließlich ist noch zu beachten, daß im Kräfteschema die Lagrange'schen Funktionen links und die Potentialfunktionen rechts vom Gleichheitszeichen einzuordnen sind.

Zur Aufstellung des Kräfteschemas betrachten wir wiederum Gleichung 3,27:

$$R_i \left(\frac{j_i}{q} - \frac{j_L c_i}{q c_L} \right) = \frac{q}{2} c_i \pi_i$$

und ersetzen die rechte Seite nach 3,29 unter Berücksichtigung der Isotonie:

$$\frac{q}{2} c_i \pi_i = c_i (\text{grad } \mu_i - F z_i \text{ grad } \varphi) = c_i (\mu'_i - F z_i \varphi')$$

So können wir für die N-1 Ionenströme folgende Gleichungen aufstellen:

$$R_i \frac{j_i}{q} - \frac{R_i c_i}{c_L} \frac{j_L}{q} = - c_i \mu'_i - c_i F z_i \varphi' - c_i R_i P_z / \sum c_i R_i$$

In der Zeile $i = F = N$ ziehen wir 3,41 ab

$$j_F R_F / q = - (1/R_F) c_F F z_F \varphi'_F (R_F)$$

und erhalten so für die N-te Zeile:

$$R_F (j_F / q - j_L / q) - R_F (c_F / c_L) (j_L / q) = - c_F \mu'_F - c_F F z_F \varphi' + c_F F z_F \varphi'_F - (c_F R_F / \sum_i c_i R_i) P_z$$

Die Zeile $i = N+1 = L$ drücken wir nach 3,40 aus:

$$j_L / q - (1/2 q) \sum_i^{N-1} j_i R_{iF} c_L / \sum_i^{N-1} c_i R_{iF} = 0$$

$$R_L c_L j_L / q = + (1/2 q) \sum_i j_i R_{iF} c_L$$

$$R_L c_L = \sum_i R_i c_i$$

Somit schreibt sich das gesamte Kräfteschema:

(3.43)

$$R_1 j_1 / q - R_1 (c_1 / c_L) j_L / q = - c_1 \mu'_1 - c_1 F z_1 \varphi' (c_1 R_1 / \sum c_i R_i) P'_z.$$

$$R_2 j_2 / q - R_2 (c_2 / c_L) j_L / q = - c_2 \mu'_2 - c_2 F z_2 \varphi' (c_2 R_2 / \sum c_i R_i) P'_z.$$

usw. bis:

$$R_{N-1} j_{N-1} / q - R_{N-1} (c_{N-1} / c_L) j_L / q = - c_{N-1} \mu'_{N-1} - c_{N-1} F z_{N-1} \varphi' (c_{N-1} R_{N-1} / \sum c_i R_i) P'_z$$

$$R_F (j_F / q - j_L / q) - R_F (c_F / c_L) j_L / q = - c_F \mu'_F - c_F F z_F \varphi' + c_F F z_F \varphi'_F - (c_F R_F / \sum c_i R_i) P'_z$$

$$-(1/2q) \sum j_i R_{iF} + \sum (c_i / c_L) R_{iF} (j_L / q) = 0.$$

Summieren wir über alle Glieder des Schemas 3.43 und berücksichtigen dabei die Erklärung zu 3.39 bezüglich j_L / q , so erhalten wir als Summe

(3.44)

$$-(1/2q) \sum_{i=1}^{N-1} j_i R_{iF} = \sum_{i=1}^{N-1} c_i \mu'_i - \sum_{i=1}^N c_i F z_i \varphi' + c_F F z_F \varphi'_F - P'_z$$

Da die Membran als Gesamtsystem elektrisch neutral ist, gilt für die Ladungen:

$$\left(\sum_{i=1}^N c_i z_i \right) F \varphi' = 0 \cdot F \varphi' = 0.$$

Ferner liefert die Gibbs-Duhem-Gleichung:

$$\sum_i x_i d\mu_i = 0, \quad \text{d. h.} \quad \sum_i c_i \mu_i' = 0.$$

So läßt sich also die Gleichung 3.34 folgendermaßen schreiben:

$$(1/2q) \sum_{i=1}^{N-1} j_i R_{iF} = c_F F z_F \Phi_F' - P_z' \quad (3.45)$$

$$\sum_{i=1}^{N-1} \frac{c_i}{c_L} R_{iF} (j_L/q) = c_F F z_F \Phi_F' - P_z' \quad (3.46)$$

Somit haben wir alle Gleichungen abgeleitet, die wir zur Konstruktion der Extremalenfläche benötigen und mit deren Hilfe wir die Reibungskoeffizienten und die Konzentrationen in Abhängigkeit vom Ort messen können.

3.15. Die Konstruktion der Extremalenfläche des Lösungsmittels

Da sich unsere Experimente hauptsächlich auf die Messung des Wasserstroms erstrecken, die Erklärung dafür steht in Kapitel 4, wollen wir uns im folgenden auf die Extremalenfläche des Lösungsmittels beschränken.

Nach dem unter Abschnitt 3.9 Gesagten, können wir uns die Extremalenfläche aus Streifen dx zusammengesetzt denken. Gehen wir dabei zu Streifen endlicher aber kleiner Breite über, dann führt diese Vorstellung direkt zur experimentellen Realisierung, die in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit behandelt wird.

Denken wir uns aber die Streifen unendlich klein, dann läßt sich das Problem auf analytischem Weg folgendermaßen lösen.

Drückt man den Wasserstrom durch den Gradienten des Festionen- und Zwangspotentials nach 3.46 aus, so erhalten wir:

$$\sum_{i=1}^{N-1} \frac{c_i}{c_L} R_{iF} \frac{j_L}{q} = (c_F F z_F d\varphi_F / dx - dP/dx)$$

Wir können jetzt analog zu Gleichung 2.3 separieren und erhalten:

(3.47)

$$\int_{x_0}^{x_e} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{c_i}{c_L} R_{iF} \frac{j_L}{q} dx = \int_{\varphi_{FI}}^{\varphi_{FI}} c_F F z_F d\varphi_F + \int_{P_0}^{P_0+\Delta P} dP_z$$

Die Potentiale sind gemäß Gleichung 3.45 durch die Ionenströme ausdrückbar, wenn wir diese Gleichung wie 3.46 behandeln:

(3.48)

$$\int_{x_0}^{x_e} \frac{1}{2q} \sum_{i=1}^{N-1} j_i R_{iF} dx = \int_{\varphi_{FI}}^{\varphi_{FI}} c_F F z_F d\varphi_F + \int_{P_0}^{P_0+\Delta P} dP_z$$

Subtrahieren wir die Gleichung 3.48 von 3.47, so erhalten wir:

(3.49)

$$\int_{x_0}^{x_e} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{c_i}{c_L} R_{iF} \frac{j_L}{q} dx = \int_{x_0}^{x_e} \frac{1}{2q} \sum_{i=1}^{N-1} j_i R_{iF} dx$$

Wie wir bei der Auswertung dieser Formel vorgehen, werden wir in Kapitel 5 beschreiben.

4. Die Meßapparatur

Für die Messungen wurden zwei verschiedene osmotische Zellen benützt. Die eine wurde speziell für die isotonen Versuche konstruiert, die in Abschnitt 5.2 und 5.3 beschrieben werden, die andere für die Permeationsversuche, die in Abschnitt 5.4 beschrieben werden.

Folgendes haben beide Zellen gemeinsam:

Um einen vollständigen Auslauf zu erreichen und um die Bildung von Luftblasen zu vermeiden, bestehen beide Zellen aus je zwei doppelkonisch aus einem Plexiglasvollstück herausgedrehten Kammern. Eine jede Kammer besitzt ein Volumen von 334 ml. Für den Zu- und Abfluß der Lösungen, für ein Thermometer und für die Meßkapillare zur Bestimmung der Volumenänderung mußten je eine Bohrung durch die Wand eingebracht werden, wobei die Einführungen durch Quetschdichtungen abgedichtet wurden.

Der Kammerdurchmesser beträgt bei der Membran 56 mm. Damit bei dieser Größe die Membran sich aufgrund ihrer Quellung nicht durchbiegt, muß sie beiderseits durch zwei aufeinanderpassende Lochscheiben abgestützt werden. Als Lochdurchmesser wählten wir 3 mm.

Unterschiede bestehen zwischen den beiden Zellen in der Thermostatierung und Rührung.

4.1 Die Zelle für die isotonen Versuche

Da bei den isotonen Versuchen Diffusionspolster beiderseits der Membran auftreten können, die die Messungen verfälschen, wurde großer Wert darauf gelegt, die Diffusionspolster zu vermeiden. Deshalb benutzten wir auch Lochscheiben anstelle

der sonst benützten Fritten zur Abstützung.

Außerdem reichte uns eine Rührung durch Magnetrührer nicht mehr aus, wir rührten deshalb die Lösung durch laufendes Umpumpen durch außerhalb der Zelle liegenden Kreislumpen. Dies hat auch den Vorteil, daß keine magnetischen oder elektrischen Felder durch die Rührung auftreten, die die Ionenströme beeinflussen könnte.

Die Thermostatierung dieser Zelle erfolgte durch eine Kühlschlange im Innenraum und durch Kühlbohrungen in der Zellenwand.

4.2 Die Zelle für die Permeationsversuche

Da bei den Pumpen Dichtungsprobleme auftraten, und bei den Permeationsversuchen die Lösungen in der Zelle unter Druck stehen, wurde hier die übliche Magnetrührung gewählt, die in diesem Fall ausreicht, da ja beiderseits der Membran die Lösungen unendlich verdünnt sind und somit auch keine Diffusionspolster auftreten können. Die Rührung dient hier als Hilfsmittel der Thermostatierung, die bei dieser Zelle allein durch eine Kühlschlange erfolgte.

Der Druck, der notwendig ist, um das Lösungsmittel durch die Membran zu pressen, wurde über die Öffnung für den Zulauf angelegt. An einem über ein T-Stück angeschlossenen U-förmigen Rohr konnte mittels eines Ausgleichsgefäßes durch Veränderung der Quecksilbersäulen auf den beiden Seiten des U-Rohrs der gewünschte Druck angelegt und abgelesen werden.

Zur weiteren Erklärung der Apparatur sollen die folgenden Abbildungen dienen. (Die Maßangaben erfolgen in mm).

(Zum Vergleich siehe auch 5, 7, 23).

Abb. 5

Schemazeichnung der Zelle (von vorne)

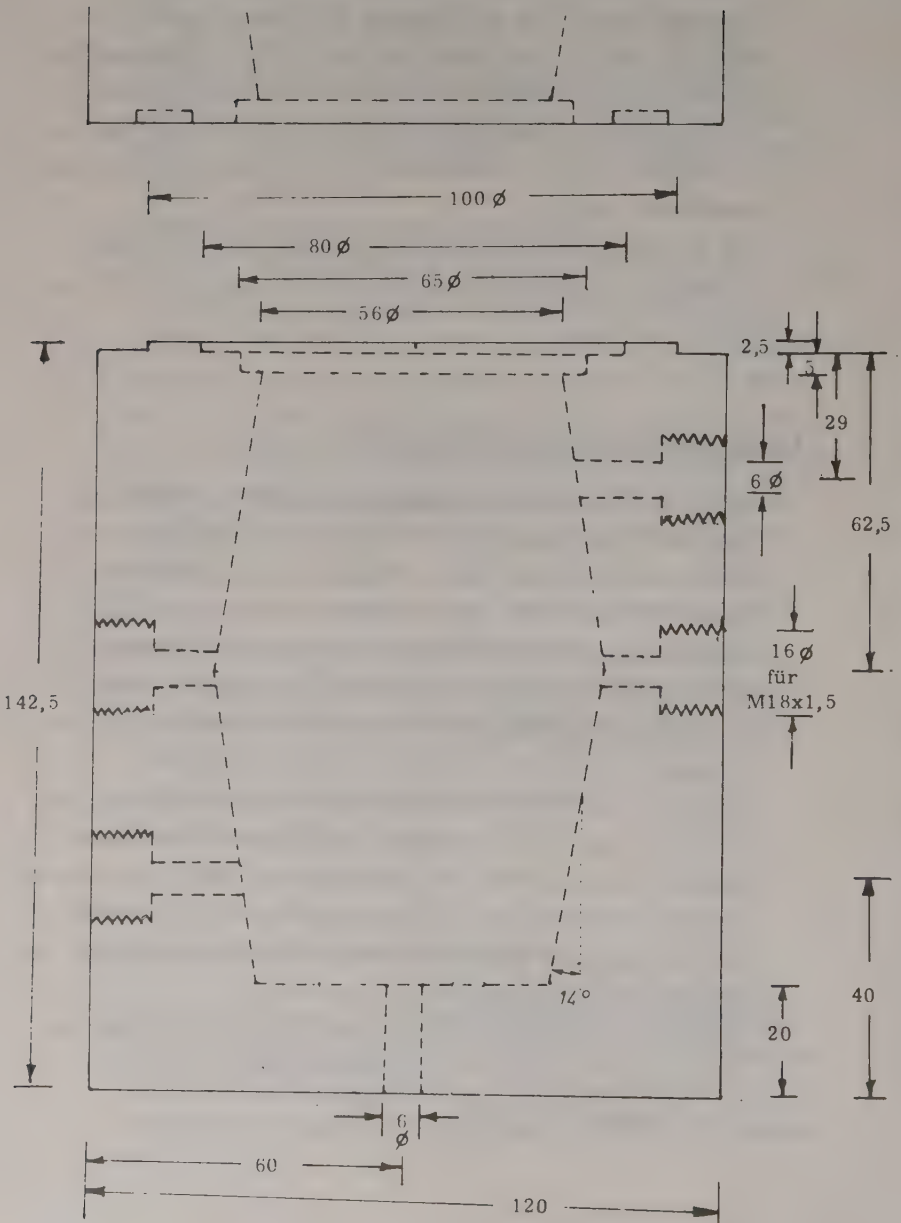


Abb. 6

Schemazeichnung der Zelle (von der Seite)

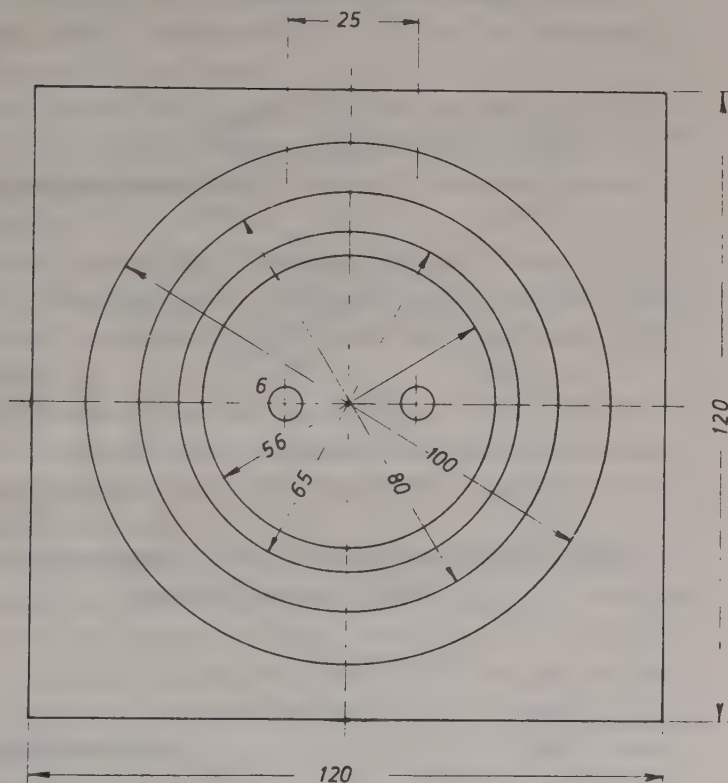
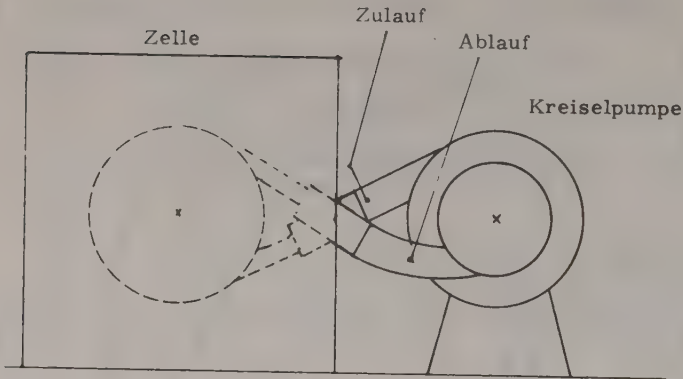
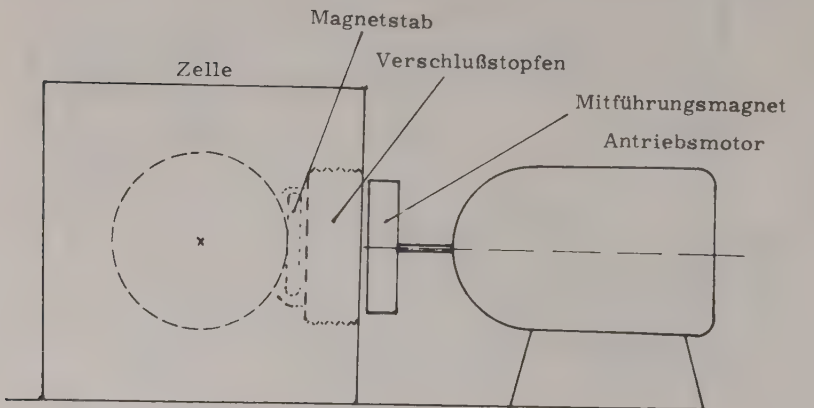


Abb. 7

Schemazeichnung der Zelle für die isotonen Versuche
(Darstellung der Rührung)



Schemazeichnung der Zelle für die Permeationsversuche
(Darstellung der Rührung)



5. Die Experimente

In Kapitel 3 haben wir uns damit beschäftigt, aus der Forderung, daß die Wasser- und die Ionenströme Extremalbedingungen erfüllen müssen, diese Ströme herzuleiten und ihre Abhängigkeit voneinander zu bestimmen.

Dabei erhalten wir zwei Ausdrücke, von denen der eine (Gleichung 3. 39) im differenziellen Bereich, also im Streifen dx , und der andere (Gleichung 3. 49) in einem integralen Bereich gültig ist.

Bei der zweiten Formel muß über die Konzentrationen c_i und die Reibungskoeffizienten R_i integriert werden. Dies setzt jedoch voraus, daß wir ihre Abhängigkeit von der Integrationsvariablen kennen.

Ein äußerst einfacher Fall würde vorliegen, wenn die Konzentrationen und die Reibungskoeffizienten im ganzen betrachteten Bereich konstant wären. Wie Messungen ergeben haben, ist dies aber nicht der Fall.

Die Konzentrationen der beiden Ionensorten weisen in der Membran selbstverständlich ein Gefälle auf, da sonst grad $\mu_i = 0$ wäre und keine Ionenströme fließen würden. Ebenso hängen die Reibungskoeffizienten von der Konzentration der Ionen und von dem Verhältnis der Wasser- und Ionenströme zueinander ab.

Wie diese Abhängigkeit aussieht, wollen wir mit unseren Experimenten untersuchen.

Dabei müssen wir uns jedoch wieder auf die Streifen dx beschränken, da wir ja lokale Abhängigkeiten untersuchen wollen. Die Gleichung 3. 39 beschreibt aber genau die lokale Abhängigkeit der Ströme voneinander in einem Streifen dx .

Damit wir jedoch diese Streifen zusammensetzen können, müssen wir die Forderung erfüllen, daß der Wasserstrom auf der linken Seite der Gleichung konstant bleibt und somit unserer Forderung

genügt, daß er sich auf einer Extremalen bewegt.

In diesem Konstanthalten des Wasserstroms liegt die spezielle Schwierigkeit der Experimente. Wie wir dieses Problem lösen, wird in Abschnitt 5.2 näher beschrieben.

Wir untersuchen also bei den Experimenten die Abhängigkeit der Konzentration c_i der Ionensorten i , bzw. ihrer Molenbrüche vom Ort, indem wir sie von Streifen zu Streifen variieren.

Weiterhin bestimmen wir die sich von Streifen zu Streifen verändernden Reibungskoeffizienten R_i als Funktion des Molenbruch γ_i der zugehörigen Ionensorte i im betrachteten Streifen. Da wir in unseren Experimenten wie in der Theorie, den Wasserstrom als Mitführungsstrom ansehen, beschränken wir uns auf den Fall der binären isotonen Osmose.

Da die bei den Experimenten benützte Membran eine Kationenaustauschermembran ist, beschäftigen wir uns mit drei verschiedenen Systemen von Kationen, nämlich:

Li - H, Na - H, K - H. (Das Anion ist in allen Fällen Cl^-).

Die Messungen an diesen Systemen zerfallen in vier Teile, die wir in den folgenden Abschnitten einzeln beschreiben werden.

Bei der Reihenfolge halten wir uns an eine Systematik der Darstellung und nicht an den zeitlichen Ablauf der Experimente.

Die einzelnen Abschnitte sind:

- 1) Die Bestimmung der allgemeingültigen Membraneigenschaften.
- 2) Die Bestimmung des Konzentrationsprofils.
- 3) Die Bestimmung des Gesamtreibungskoeffizienten R_L durch Permeationsversuche.
- 4) Die Bestimmung der Differenz der Reibungskoeffizienten R_i .

Wir müssen die Messungen auf einwertige Ionen bzw. deren Salze beschränken, da nur bei ihnen ein vollständiger Austausch gegen andere Salze beim Wechsel der Systeme gewährleistet ist.

Da wir keine Funktionale, sondern nur Funktionen experimentell auswerten können, müssen wir uns bei den Experimenten auf Messungen am Streifen beschränken.

Im Abschnitt 5.2 und 5.4 werden wir solche Streifen zusammensetzen, was einer Summation im Gegensatz zu der in der Theorie ausgeführten Integration entspricht. Die Streifen wollen wir durch die Verwendung von kleinen Konzentrationsintervallen annähern. Welche Probleme dabei auftreten, wird in den jeweiligen Abschnitten erläutert.

In Abschnitt 5.3 können wir die Streifen direkt realisieren.

Da wir jedoch eine Kurve erhalten wollen, müssen wir einige Streifen als Repräsentanten für die Kurve herausgreifen, so daß wir auch hier unsere Idealvorstellung nur annähern können.

5.1 Die Bestimmung der allgemeingültigen Membraneigenschaften

Die Bestimmung der Membraneigenschaften ist notwendig, damit wir die in den zur Auswertung bewerteten Formel auftauchende Konstanten wie die Festionenkonzentration c_F oder die Lösungsmittelkonzentration c_L kennen.

Durch die Kenntnis solcher Konstanten können wir die erhaltenen Ergebnisse mit denen anderer vergleichen (5-8, 20, 21, 37). Die bei den Messungen verwendete Membran, sämtliche Messungen konnten an einer Membran ausgeführt werden, ist eine Kationenaustauschermembran, hergestellt von der Firma Bayer Leverkusen.

Der aktive Teil des Austausches ist ein Kondensat von Phenolsulfonsäure und Formaldehyd, das durch ein inertes Stützgewebe aus Nylon zusammengehalten wird.

Die Dicke der Membran wurde an verschiedenen Stellen mit der Mikrometerschraube gemessen. Sie beträgt 0,03 cm. Abweichungen konnten nicht festgestellt werden. Unterschiedliche Salzkonzentrationen und verschiedene Salze haben keinen feststellbaren Einfluß auf den Meßwert. Er entspricht dem vom Hersteller angegebenen Wert.

Für unsere Messungen wurde die Membranfolie zu einer Scheibe von 7,6 cm Durchmesser zurechtgeschnitten. Dabei wird eine Scheibe von 6,5 cm Durchmesser in der Zelle von der Lösung durchströmt, so daß der andere Teil als inert angesehen werden kann. Die Fläche des durchströmten Teils beträgt $32,9 \text{ cm}^2$.

Diese Fläche wird jedoch weiter reduziert, da zur Unterstützung gegen Durchbiegung die Membran auf beiden Seiten durch aufeinanderpassende festanliegende Lochscheiben abgestützt wird. Die für unsere Messungen wirksame Fläche beträgt nur mehr $30,7 \text{ cm}^2$, daraus resultiert ein wirksames Volumen (einschließlich Stützgewebe) von $0,906 \text{ cm}^3$.

Dieser Anteil von $91,6 \% \pm 0,8\%$ am gesamten aktiven Teil der Membran wurde dadurch ermittelt, daß der Beladungswert der Membran, das ist diejenige Menge, die die Membran an Ionen binden kann und damit an Haftstellen besitzt, mit und ohne unterstützende Lochscheibe ermittelt wurde. Ohne Scheibe ergaben sich $0,929 \pm 0,003 \text{ mval}$, mit Scheibe: $0,851 \pm 0,005 \text{ mval}$. Der Beladungswert änderte sich innerhalb der Meßgenauigkeit durch die Verwendung von verschiedenen Salzen beim Austausch nicht.

Der Beladungswert wurde mehrmals am Anfang und am Ende der Meßreihen bestimmt und zwar nach einer Methode, die von Helfferich angegeben wird und die allgemein üblich ist (7, 25).

Auf das Volumen bezogen beträgt der Beladungswert:

$0,93 \text{ mval/cm}^3$.

Er blieb über die Dauer der Messungen konstant.

Die Wasseraufnahme der Membran wurde durch Wiegen der mit Wasserstoff beladenen feuchten und getrockneten Membran bestimmt.

Die Membran wurde zuerst in eine ca. 2 n HCl -Lösung gelegt, die mehrmals erneuert wurde, um die Membran vollständig mit HCl zu beladen. Danach wurde sie längere Zeit (insgesamt ca. 2 Stunden) in destilliertes Wasser gelegt, das ebenfalls mehrmals erneuert wurde, um jetzt reines Wasser in der Membran zu haben und so das Vorhandensein von Donnanionen auszuschließen. Anschließend wurde Membran aus dem Wasser genommen und dreimal mit saugfähigem Papier (z. B. Kleenex-tücher) schnell ohne zu reiben abgetrocknet, bis kein Wasser mehr auf der Oberfläche zu sehen war. Jetzt wurde sie gewogen. Der Prozeß des Trocknens und Wiegens mußte in ca. 2 Minuten vollendet sein, da sonst an der Waage eine Gewichtsabnahme an der Membran festgestellt wurde, die wir auf das Verlieren von in der Membran befindlichem Wasser zurückführen.

Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse sind gut reproduzierbar. Das Gewicht der feuchten Membran, das durch 5 Wägungen ermittelt wurde, betrug:

$1,1086 \pm 0,0010 \text{ g.}$

Für den Trockenwert wurde die mit Wasserstoff beladene Membran über Phosphorpentoxid so lange getrocknet, bis durch weitere Trocknungsversuche keine Gewichtsabnahme mehr festgestellt werden konnte. Der Trockenwert ist:

$0,7468 \pm 0,0001 \text{ g.}$

Die Wasseraufnahme betrug somit:

$0,362 \pm 0,001 \text{ g.}$

Das entspricht 20,1 mmol H_2O bezogen auf das Membranvolumen bzw. 22,2 mmol H_2O/cm^3 .

Der Trockenwert konnte nur am Ende der Messungen bestimmt werden, da die vollständige Trocknung die Membran rissig werden ließ und somit für die Messungen unbrauchbar machte. Zur Kontrolle, ob die Wasseraufnahme der Membran von der Beladung mit Wasserstoff, Lithium, Natrium oder Kalium abhängt, wurde sie im feuchten Zustand mit den verschiedenen Ionen beladen gewogen. Die Gewichts-differenzen waren 5 ± 2 mg bei Lithium, 20 ± 2 mg bei Natrium und 35 ± 2 mg bei Kalium, was genau den Unterschieden im Molgewicht bei der Beladung mit den einzelnen Ionensorten entspricht.

Auch bei der Beladung mit Donnanionen (Lösungen) konnte kein Unterschied in der Wasseraufnahme festgestellt werden, die also für die Messungen als konstant anzusehen ist (21, 32).

Das für die Auswertung wichtige Verhältnis zwischen Wasser- und Festionenkonzentration in der Membran beträgt:

$$c_L / c_F = 23,63 \quad (22,2 / 0,94 \text{ mmol } H_2O / \text{mmol Ion}).$$

Durch die Verwendung von einwertigen Ionen können wir $m_{val} = \text{mmol}$ setzen.

Das bedeutet, die Festionenkonzentration (gleich dem spezifischen Beladungswert) ist gegenüber dem Gesamtvolumen der Membran gleich 0,94 n und gegenüber dem aufgenommenen Wasser gleich 2,35 n.

5.2 Die Bestimmung des Konzentrationsprofils

Damit wir uns ein Bild davon machen können, wie die Konzentrationen der einzelnen Ionensorten in einer Membran vom Ort abhängt, bestimmen wir das Konzentrationsprofil $c(x)$, wobei wir uns auf einer Extremalen des Wasserstroms bewegen.

In Kapitel 3 haben wir die Quellenfreiheit des betrachteten Gebietes, also unserer Membran gefordert. Das heißt, daß in der Membran kein Strom entstehen oder verschwinden kann: Der Strom durch die Membran muß konstant sein und wird somit zum Parameter.

Wir wählen den Wasserstrom als Parameter, da er unmittelbarer als die Ionenströme gemessen werden kann.

Um nun einen Wasserstrom zu erzeugen, legen wir an die eine Seite der Membran (z. B. links) eine reine Lösung eines Stoffes (z. B. HCl) an, die ein bestimmtes chemisches Potential besitzt. Auf der anderen Seite (rechts) mischen wir die Lösung eines anderen Salzes (NaCl) derart dazu, daß diese Mischlösung das gleiche chemische Potential besitzt, um die Forderung nach Isotonie zu erfüllen.

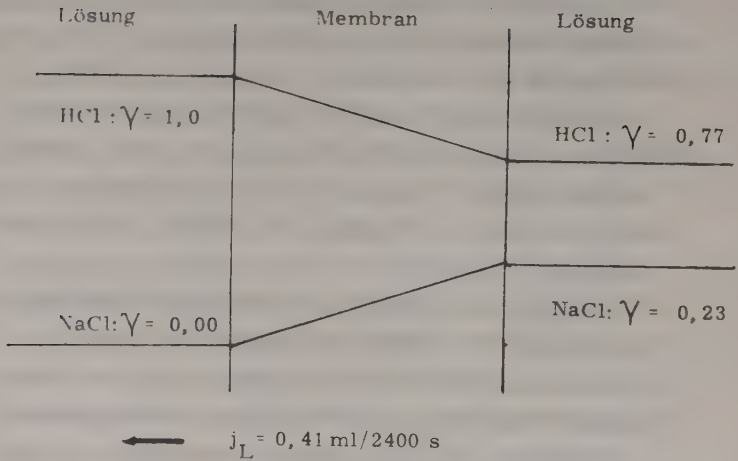
So sind uns auf den beiden Seiten der Membran gewisse Molenbrüche für die einzelnen Ionen vorgegeben.

Den auf diese Weise erhaltenen Wasserstrom wählen wir als Parameter.

Beim nächsten Versuch nehmen wir die im ersten Versuch rechts anliegende Mischlösung als Ausgangslösung auf der linken Seite und verändern die Gegenlösung rechts mit einem höheren Zumischanteil des zweiten Stoffes so lange, bis wiederum der gleiche Wasserstrom fließt. Dabei muß darauf geachtet werden, daß das chemische Potential der Lösung rechts sich nicht ändert. (Zur Erklärung siehe auch die folgenden Skizzen).

Abb. 8

Versuch 1



Versuch 2

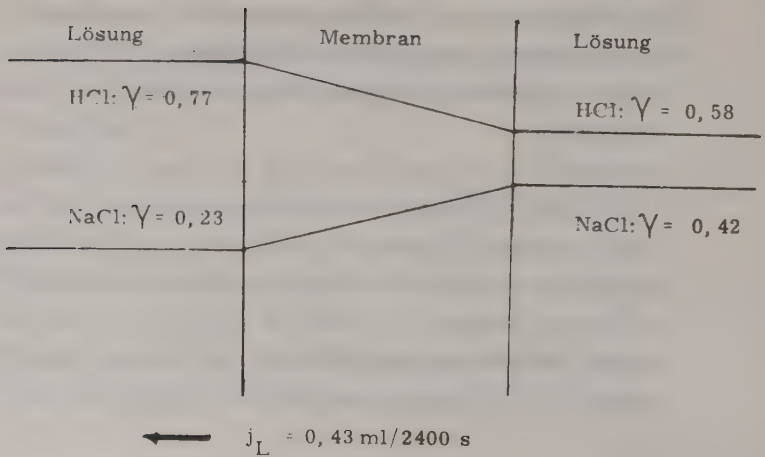
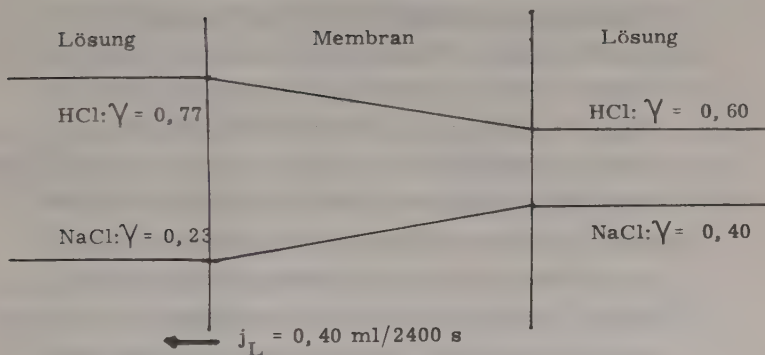


Abb. 8

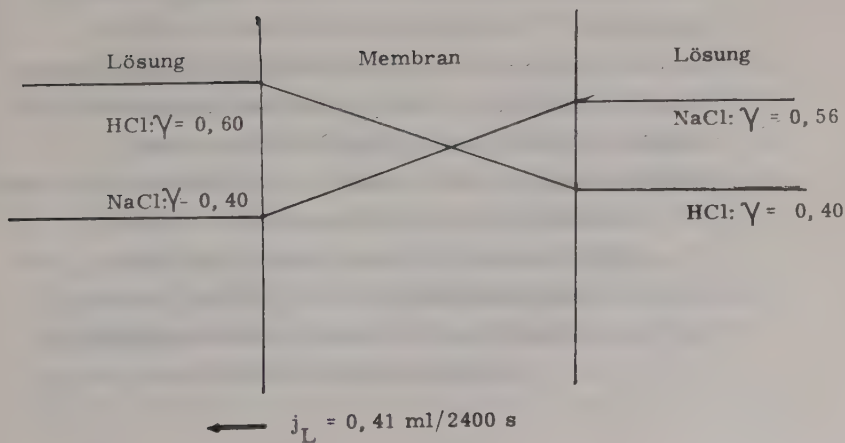
Versuch 3



Mittelwert aus Versuch 2 und 3 für die rechte Seite:

$$\gamma_H = 0,59 \text{ und } \gamma_{Na} = 0,41$$

Versuch 4



Dieser Prozeß, durch Änderung der Molenbrüche rechts immer wieder den gleichen Wasserstrom zu erzeugen, wird so lange wiederholt, bis auf der rechten Seite eine reine Lösung des zweiten Stoffes (z. B. NaCl) vorliegt.

Ein jeder solcher Versuch entspricht einer Messung an einem (endlich breiten) Streifen Δx anstelle von dx .

Indem wir die durch diese Methode erhaltenen Konzentrationsintervalle zusammensetzen, ergibt sich das Konzentrationsprofil einer aus einzelnen Membranen zusammengesetzten "dicken" Membran, das im stationären Fall gültig ist.

Da die Gesamtkonzentration beider Ionensorten (z. B. H und Na-Ionen) in der Membran immer gleich ist und in Abwesenheit von Donnanionen gleich der Festionenkonzentration ist, erhält man das Konzentrationsprofil als Molenbruchprofil:

$$c(x) = \gamma(x) c_F.$$

Bei den Messungen sind zwei sich widersprechende Forderungen zu berücksichtigen:

Die Genauigkeitsforderung verlangt große Wasser- und Ionenströme, die dadurch erreicht werden können, daß wir große Konzentrationsdifferenzen an den beiden Seiten der Membran anliegen.

Andererseits fordert die Theorie möglichst kleine Konzentrationsdifferenzen, um die Annahme der Unabhängigkeit vom Ort, die wir im Streifen machen, möglichst anzunähern.

Zwischen diesen beiden einander widersprechenden Forderungen muß ein Kompromiß getroffen werden.

Um diesen Kompromiß zu finden, fordern wir, daß der Fehler bei der Messung des Wasserstroms 2 % nicht überschreitet. Setzen wir voraus, daß jede Messung dreimal durchgeführt wird und wir die durch den Wasserstrom erzeugten Volumen-

differenzen auf ein halbes Skalenteil an unserer Meßkapillare ablesen können, so ergibt sich daraus, daß die Volumendifferenz mindestens 35 Skalenteile betragen muß. Den durch die Zeitmessung entstehenden Fehler vernachlässigen wir, da er mindestens eine Zehnerpotenz kleiner ausfällt, wenn wir als Zeitintervall bei den Messungen einen Zeitraum von mehr als 2000 Sekunden wählen.

Unsere Forderung nach der Größe des Wasserstroms erfüllen wir dadurch, daß wir als Konzentrationsdifferenz etwa $1/5$ der Gesamtkonzentration nehmen, entsprechend einer Differenz des Molenbruchs von 0,2.

Diese Größenordnung wird vor den eigentlichen Messungen durch Vorversuche festgelegt.

Die Molenbruchdifferenz unterliegt im Verlauf der Messungen gewissen Schwankungen, die dadurch entstehen, daß wir die Forderung nach einem konstanten Wasserstrom zu erfüllen haben.

Deshalb erhalten wir auch bei den Messungen an den drei Systemen 6 Intervalle im Fall von Na-H und K-H bzw. 8 Intervalle im Fall von Li-H.

Nachdem dieser Kompromiß gefunden ist, beginnen wir mit der eigentlichen Messung. Dazu ist es notwendig, um den stationären Fall zu realisieren, daß sich der Konzentrationsverlauf in der Membran bereits vor der Messung einstellt. Dies erreichen wir, indem wir unsere Ausgangslösungen mit bekanntem Molenbruch schon vor der Messung in die beiden Zellhälften einfüllen und sie zweimal erneuern.

Diese Spülungen dauern jeweils 40, 20 und 10 Minuten, was uns ausreichend erscheint, da zur Umladung der Membran nur wenige Minuten notwendig sind.

Andererseits sind 10 Minuten kurz genug, daß sich aufgrund der durch die Membran diffundierenden Ströme die Außenkonzentrationen nicht meßbar verändern.

Nachdem wir die Membran derart vorbereitet haben, füllen wir die beiden Außenlösungen mit der bekannten vorgewählten Molenbruchdifferenz auf den beiden Seiten der Membran in die Zelhälften ein und lassen sie über die Dauer von 50 Minuten = 3.000 Sekunden gegeneinander durch die Membran diffundieren.

Die durch den Wasserstrom entstehende Volumenänderung wird alle 10 Minuten an der Meßkapillare abgelesen, an der das Volumen abnimmt, um Fehler durch Tropfenbildung in der Kapillare zu vermeiden und um durch die wiederholte Ablesung den linearen Verlauf des Versuchs zu kontrollieren. Dabei stellt sich heraus, daß in den ersten 10 Minuten fast immer große Abweichungen vom linearen Verlauf auftreten. Deshalb werden zur Messung der Wasserströme nur die letzten 40 Minuten herangezogen.

Durch die Volumenänderung bei dem ersten Versuch wird ein Sollwert vorgegeben. Weicht bei den weiteren Versuchen die Volumenänderung um mehr als 2 % vom Sollwert ab (siehe Beispiel Na-H in Abb. 8), so wird das Mischungsverhältnis in der zu bestimmenden Außenlösung so lange verändert, bis die Abweichung weniger als 2% beträgt. Sodann wird das Mischungsverhältnis noch einmal in der Richtung verändert, daß der Sollwert des Wasserstroms zwischen den beiden Meßwerten liegt und er mit samt dem ihm zugeordneten Mischungsverhältnis durch Interpolation ermittelt werden kann.

Jeder Versuch wird zur Kontrolle und zur Erzielung einer größeren Genauigkeit dreimal vorgenommen.

Die Ionenströme werden dadurch ermittelt, daß die Außenlösungen vor und nach der Messung auf ihre Zusammensetzung titriert werden (26, 35).

Die Titration erfolgt sowohl auf den Gehalt an Wasserstoff, als auch auf den Gehalt an Salz. So stehen uns zur Bestimmung des Ionenstroms dreimal zwei Differenzen zur Verfügung, aus deren Mittel der Strom errechnet werden kann.

Diese größere Anzahl von äquivalenten Einzelmessungen ist insofern besonders günstig, da jede Messung der Ionenströme aufgrund der äußerst geringen Konzentrationsdifferenzen wesentlich ungenauer ist als die zugehörige Messung des Wasserstroms.

Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse in den Lösungen müssen aufgrund der bereits von anderen gemessenen Selektivität der Membran gegenüber den einzelnen Ionen noch korrigiert werden, um die Verhältnisse in der Membran richtig zu beschreiben (5, 7).

Helfferrich schlägt vor, das Konzentrationsprofil zu bestimmen, indem man mehrere Membrane fest zusammenpreßt und die Konzentrationsverteilung nachträglich analysiert. Wir wählten jedoch den eben beschriebenen umständlichen Weg, weil er für uns verschiedene Vorteile bietet:

Bei der Größe unserer Membran können wir nicht mehrere so fest zusammenpressen, daß keine Zwischenräume zwischen den einzelnen Membranen bestehen. Diese Zwischenräume wären mit Lösung gefüllt, deren genaue Zusammensetzung wir nicht kennen. Außerdem könnten in den Zwischenräumen Diffusionspolster entstehen. Dies alles könnte unsere Ionenwanderung in nicht definierbarer Weise beeinflussen.

Weiterhin wäre nicht gewährleistet, daß die Forderung nach Isotonie in den Lösungen zwischen den Membranen erfüllt ist, zumal diese Forderung nur durch unterschiedliche Gesamtkonzentrationen beiderseits der Membranstapel zu erfüllen wäre.

In einem solchen Membranstapel würde auch die Bedingung gelten, $j_L/j_i = \text{Konst.}$, die durch elektrische Felder eingehalten wird, die groß sind im Vergleich zu denen, die bei unserer Methode auftreten. Diese Felder verfälschen die uns primär interessierenden Reibungskoeffizienten.

Will man jedoch allein das Konzentrationsprofil bestimmen, dürfte die von Helfferich angegebene Methode exakter sein. (7).

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 für das System Li-H, in Tabelle 2 für das System Na - H und in Tabelle 3 für das System K - H aufgeführt und zur Veranschaulichung in den zugehörigen Fig. 1 - 3 graphisch aufgetragen.

5.3 Die Bestimmung des Gesamtreibungskoeffizienten R_L

Die Einführung von Reibungskoeffizienten in die Transporttheorie geht auf Nernst zurück (36). Sie sind ein Maß für die Kraft, die erforderlich ist, um die Partikel relativ zueinander durch die Membran zu bewegen.

Wären diese Reibungskoeffizienten konstant, so ließen sich die in der Theorie gefundenen Gleichungen problemlos integrieren. Experimentell würde es genügen, die Werte für die Reibungskoeffizienten R_i bei $\gamma_i = 1$ zu bestimmen.

In Wirklichkeit sind die Reibungskoeffizienten jedoch nicht konstant, sondern sie hängen vom Molenbruch der Lösung und somit von der Konzentration der einzelnen Ionen innerhalb der Membran ab.

Ebenso wie man thermodynamische Größen (z. B. Dampfdrucke) in Abhängigkeit vom Molenbruch einer Lösung aufträgt, so wollen wir untersuchen, wie die Reibungskoeffizienten der Ionen von ihrem Molenbruch bei der Membranbeladung abhängen. Sie verhalten sich dabei ähnlich wie die Dampfdrucke von Mischlösungen, die sich aus den Partialdrucken der einzelnen gelösten Stoffe zusammensetzen und Maxima und Minima bilden können.

Den Gesamtreibungskoeffizient R_L , also die Summe der einzelnen Reibungskoeffizienten multipliziert mit dem zugehörigen Molenbruch, können wir durch sogenannte Permeationsversuche messen, die wir später beschreiben wollen. Außerdem können wir auch die Differenz der Reibungskoeffizienten durch Versuche bestimmen. Diese Versuche beschreiben wir in Abschnitt 5.4.

Zunächst wollen wir uns mit der Messung des Gesamtreibungskoeffizienten R_L beschäftigen, den wir nach obiger Definition folgendermaßen schreiben können:

$$R_L c_L = R_1 c_1 + R_2 c_2 = (R_1 \gamma_1 + R_2 \gamma_2) c_F \quad (5.1)$$

Wir schreiben nun Gleichung 3.39, die im Streifen dx gültig ist, für den Fall, daß die Ionenströme $j_i = 0$ sind. So erhalten wir:

$$\frac{j_L}{q} = \frac{c_L^2}{\sum_{i=1}^N R_i c_i} V_L \frac{dP}{dx} \quad (5.2)$$

Berücksichtigen wir nun, daß $c_i = \gamma_i c_F$ ist und

$$\sum_{i=1}^N R_i c_i = \left(\sum_{i=1}^{N-1} R_{iF} \gamma_i \right) c_F \text{ gilt, wobei } F = N \text{ der Index}$$

für das Festion ist, so erhalten wir aus 5.2:

$$\frac{j_L}{q} = \frac{c_L^2}{c_F \sum_{i=1}^{N-1} R_{iF} \gamma_i} V_L \frac{dP}{dx}$$

Da wir es nur mit zwei Ionensorten 1 und 2 zu tun haben, vereinfacht sich Gleichung 5.2 weiter zu:

$$\frac{j_L}{q} = \frac{c_L^2}{c_F (R_1 \gamma_1 + R_2 \gamma_2)} V_L \frac{dP}{dx} \quad (5.3)$$

Berücksichtigen wir nun Gleichung 5.1 und setzen in Gleichung 5.3 für den Differentialausdruck dP/dx den Differenzenausdruck $\Delta P / \Delta x$, so schreibt sich 5.3, wenn wir nach R_L auflösen:

$$R_L = \frac{c_L V_L}{j_L / q} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (5.4)$$

$1/R_L$ ist die Steigung der Kurve $j_L (\Delta P)$.

Da wir uns mit der isotonen Osmose beschäftigen, müssen wir fordern, daß $\Delta P = 0$ wird. Uns interessiert also die Steigung der Kurve $j_L (\Delta P)$ im Punkt $\Delta P = 0$.

Setzen wir in Gleichung 5.4 $\gamma_1 = 1$ und $\gamma_2 = 0$, so erhalten wir den Reibungskoeffizienten R_1 sofort:

$$R_1 = R_L c_L / c_F$$

im Punkt $\gamma_1 = 1, \gamma_2 = 0$. Analog erhalten wir R_2 :

$$R_2 = R_L c_L / c_F$$

im Punkt $\gamma_2 = 1, \gamma_1 = 0$.

Experimentell läßt sich die Unterdrückung der Ionenströme dadurch realisieren, daß wir die Membran mit den einzelnen Ionensorten im gewünschten Molenbruch beladen und nicht eine Lösung, sondern das reine Lösungsmittel durch die Membran pressen.

Dazu legen wir auf der einen Seite der Membran einen Druck ΔP an, der das Lösungsmittel durch die Membran drückt und somit einen Wasserstrom j_L erzeugt.

Da unsere Membran eine konstante Dicke besitzt und somit Δx nicht veränderlich ist, erhalten wir aus der Kurve $j_L (\Delta P)$ wie oben beschrieben den gesuchten Wert für R_L in Abhängigkeit vom Molenbruch der Membranbeladung.

Die nach dieser Methode erhaltenen ungestörten Reibungskoeffizienten für die Ionen sind nach den obigen Formeln:

$$R_{\text{Wasserstoff}} = R_H = 1,29 \cdot 10^9 \text{ [VA s}^2/\text{mol cm}^2\text{]}$$

$$R_{\text{Lithium}} = R_{Li} = 2,36 \cdot 10^9 \text{ [VA s}^2/\text{mol cm}^2\text{]}$$

$$R_{\text{Natrium}} = R_{Na} = 2,32 \cdot 10^9 \text{ [VA s}^2/\text{mol cm}^2\text{]}$$

$$R_{\text{Kalium}} = R_K = 1,86 \cdot 10^9 \left[\text{VA s}^2 / \text{mol cm}^2 \right]$$

Die Messungen wurden so ausgeführt, daß die Membran durch Einfüllen einer Lösung mit vorgegebenem Molenbruch in die beiden Zellenhälften in der gewünschten Weise beladen wurde.

Dann wurde auf einer Seite ein Druck angelegt (siehe auch Kapitel 4).

Nach 20 Minuten wurde der Ausgangswert abgelesen, da vorher nicht reproduzierbare Ströme auftraten, wahrscheinlich durch mechanische Verformung der Membran.

Alle 20 Minuten wurde die Volumenveränderung abgelesen und zwar so lange, bis die vom Strom verursachte Volumendifferenz 20 Skalenteile betrug. Aus drei einander überlappenden Intervallen mit je ca. 15 Skalenteilen wurde nach der Beziehung $j_L = V_L / t$ der Strom ermittelt.

Das eben beschriebene Verfahren wurde bei drei verschiedenen Drucken durchgeführt (auf ca. 200, 350 und 500 Torr).

Die so erhaltenen Meßwerte wurden auf 100 Torr und 100 min normiert.

Die Ergebnisse für die Ströme j_L und die Reibungskoeffizienten R_L sind in den Tabellen 4 für Li - H, 5 für Na - H und 6 für K - H in Abhängigkeit von der Membranbeladung zusammengefaßt und in Fig. 4 - 6 graphisch aufgetragen.

5.4 Die Bestimmung der Differenz der Reibungskoeffizienten R_i

Um die Abhängigkeit der Reibungskoeffizienten vom Molenbruch in der Membran zu erhalten, müssen wir außer ihrer Summe auch noch ihre Differenz kennen, da die Einzelmessung von Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit vom Molenbruch nicht möglich ist.

Dazu dient wiederum Gleichung 3.39, wobei wir diesmal $dP/dx = 0$ setzen und so mit zwei Ionensorten die binäre isotone Osmose experimentell realisieren. Gleichung 3.39 schreibt sich somit:

$$\frac{j_L}{q} = \frac{1}{2q} \frac{j_1 R_1 + j_2 R_2}{c_1 R_{1F} + c_2 R_{2F}} \cdot c_L \quad (5, 5)$$

Wir verfahren auch hier wie in Abschnitt 5.3, daß wir die Funktionen $c_i(x)$ und $R_i(c_i)$ durch ihre im Intervall angenommenen Mittelwerte ersetzen. Die hierbei verwendeten Messintervalle sind identisch mit denen, die in Abschnitt 5.2 bei der Bestimmung der Konzentrationsprofile gewonnen wurden.

Da die Ionenströme konstant sind und $j_1 = -j_2$ gilt, läßt sich Gleichung 5.5 folgendermaßen schreiben:

$$\frac{j_L}{q} = \frac{1}{2} \frac{R_1 - R_2}{R_1 \gamma_1 + R_2 \gamma_2} \frac{c_L}{c_F} \cdot \frac{j_1}{q} \quad (5, 6)$$

Diese Formel 5.6 gilt für den Streifen dx angenäherte Intervalle. Wir können Gleichung 5.1 und 5.6 nach R_1 und R_2 auflösen und erhalten daraus:

$$R_1 = \left(\frac{c_L}{c_F} + \frac{2 j_L}{j_1} \gamma_2 \right) R_L \quad (5.7)$$

$$R_2 = \left(\frac{c_L}{c_F} - \frac{2 j_L}{j_1} \gamma_1 \right) R_L \quad (5.8)$$

In diesen Gleichungen sind c_L und c_F aus Abschnitt 5.1 bekannt. j_L ist dieselbe Extremale wie in Abschnitt 5.3 und somit über die ganze Summe konstant. j_1 wird dadurch gemessen, daß wir die Änderung der Konzentrationen der Außenlösung bestimmen (siehe auch Abschnitt 5.2).

Für den Ionenstrom gilt die einfache Gleichung :

$$j_1 = \Delta c \cdot V_Z / t \text{ (mol/sec) (} V_Z = \text{Volumen einer Zellenhälfte).}$$

R_L haben wir bereits in Abschnitt 5.3 bestimmt, wobei wir hier die den jeweiligen γ_i zugehörigen Werte aus den dort erhaltenen Kurven übernehmen.

Der Index 1 wird in den obigen Gleichungen dem Ionenstrom zugeordnet, in dessen Richtung der Wasserstrom fließt.

γ_1 und γ_2 sind die Mittelwerte für die Molenbrüche im jeweiligen Intervall:

$$\bar{\gamma} = \frac{\gamma_{\text{Ion links}} + \gamma_{\text{Ion rechts}}}{2}$$

wobei für $\gamma_{\text{Ion links}}$ und $\gamma_{\text{Ion rechts}}$ die Werte aus Spalte 5 der Tabellen 1 bis 3 einzusetzen sind.

Wir müssen uns hier wieder mit dem schon in Abschnitt 5, 2 beschriebenen Problem beschäftigen, nämlich einen Kompromiß zwischen zwei sich widersprechenden Forderungen zu finden:

Für die Genauigkeit der Messung bräuchten wir große durch die Ionenströme verursachte Differenzen bei den Konzentrationen der Außenlösungen, hierdurch wäre aber die Stationarität der Ströme nicht mehr gegeben, zumal wir nur kleine Differenzen der Konzentrationen der Lösungen links und rechts der Membran haben (26, 35).

Da wir uns bei den Messungen primär mit der Extremalen des Wasserstroms beschäftigen, legen wir mehr Wert auf die Forderung nach Stationarität als auf große Meßgenauigkeit und nehmen deshalb in Kauf, daß der Fehler bei den Bestimmungen der Ionenströme im Vergleich zu den übrigen Meßfehlern groß wird. Die Werte für den Molenbruch, die als Mittelwerte der Molenbrüche der Außenlösungen beider Seiten definiert sind, müssen noch aufgrund der bekannten Selektivität der Membran gegenüber den einzelnen Ionen korrigiert werden, da wir uns ja für die Verhältnisse innerhalb der Membran interessieren.

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 7a bis 9c zusammengefaßt, wobei die Tabellen 7a bis 7c die Ergebnisse der Messungen am System Li - H, die Tabellen 8a bis 8c am System Na - H, die Tabellen 9a bis 9c am System K - H beinhalten.

Dabei enthalten die Tabellen a die Begrenzungen der Einzelmembran durch die Molenbrüche, das Verhältnis von Wasser zu Ionenstrom und die aus den Klammern von Gleichung 5, 7 und 5, 8 errechneten Werte.

In den Tabellen b sind die absoluten Reibungskoeffizienten für das Lösungsmittel und die beiden Ionensorten des jeweiligen Systems aufgetragen.

In den Tabellen c stellen wir den Reibungskoeffizient des Lösungsmittels als Gesamtreibungskoeffizient derart dar, daß er durch die Summe der mit den Molenbrüchen multiplizierten Reibungskoeffizienten der Ionen ausgedrückt wird. Dies geschieht so, wie man den Dampfdruck einer Lösung durch die Summe der Partialdrucke darstellt.

Die Tabellenwerte sind in Fig. 7a - 9f graphisch aufgetragen.

6. Zusammenfassung

1. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem Spezialfall der Osmose: der binären isotonen Osmose. Obwohl der Gradient des chemischen Potentials des Wassers verschwindet, tritt hier ein Wasserstrom auf. Er ist ein sogenannter Mitführungsstrom, der durch die Kopplung zwischen dem Wasser- und den Ionenströmen entsteht.

Mittels des Braun-Le Chatelierschen Prinzips kann der Wasserstrom durch die Forderung bestimmt werden, daß er dem durch die Ionenströme hervorgerufenen Zwang ausweicht.

2. Da der von den Ionenströmen auf den Wasserstrom ausgeübte Zwang eine Funktion der Konzentrationen der durch die Membran sich bewegenden Partikel ist, kann man den erhaltenen Ausdruck nur innerhalb eines Membranelements von unendlich kleiner Dicke (= Streifen dx) anwenden. Der Wasserstrom läßt sich dabei als Funktion einer örtlichen Wechselwirkung im Sinne einer kausalen Vorstellung beschreiben.
3. Um den Wasserstrom als Funktion einer vorgegebenen Konzentrationsverteilung innerhalb einer Membran zu ermitteln, wendet man den Hilbertschen Unabhängigkeitsatz an. Mit ihm kann man zu jeder Extremalen eine zugeordnete Potentialfunktion ermitteln, deren Gradient gerade die treibende Kraft des Wasserstroms darstellt.

4. Setzt man die Gültigkeit der Kontinuitätsgleichung und damit die Konstanz des Wasserstroms in der Membran voraus, dann läßt sich nach der Einführung der Potentialfunktion der Wasserstrom als Funktional der oben erwähnten Konzentrationsverteilung darstellen.

Anstelle der kausalen Beschreibung tritt jetzt eine teleologische Beschreibung, bei der der Wasserstrom als Integral über die Streifen dx erscheint.

5. Im experimentellen Teil wollen wir den Wasserstrom in Abhängigkeit von der Konzentrationsverteilung der Ionen und von ihren Reibungskoeffizienten erhalten. Dazu werten wir die im theoretischen Teil erhaltenen Gleichungen unter vereinfachenden Annahmen aus:

Wir zerlegen die Membran in schmale Streifen, an denen nur geringe Konzentrationsunterschiede anliegen. Wir ersetzen so die Integration näherungsweise durch eine Summation, wobei wir in den Einzelintervallen die Funktionen durch ihre Mittelwerte annähern.

Auf diese Weise bestimmen wir den Konzentrationsverlauf der Ionen in der Membran und ihre Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration.

Dazu müssen wir die Membraneigenschaften, das Konzentrationsprofil und die Abhängigkeit von Wasser- und Ionenströmen durch Experimente bestimmen.

7. Literaturverzeichnis

1. Abbe Nollet Histoire de l' Academie Royal des
Sciences, Paris 101, (1784)
2. G. Dickel Z. f. Naturforsch. 23a (1968) 2077
3. G. Dickel Z. f. Phys. Chem. 80 (1972) 173
4. Pfeffer Osmotische Untersuchungen
Leipzig 1877
5. W. Franke Dissertation (München 1971)
6. G. Dickel Z. f. Phys. Chem. 80 (1972) 190
W. Franke
7. F. Helfferich Ionenaustauscher Bd. 1, Verlag Chemie
Weinheim (Bergstraße) 1959
8. R. Schlögel Stofftransport durch Membranen
Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1952)
9. P. Funk Variationsrechnung
Springer Verlag (1970)
10. G. Joos Lehrbuch der theor. Physik
Akad. Verl. Leipzig (1954)
11. Eggert, Schwab Lehrbuch d. phys. Chem.
Hirzel Verlag, Stuttgart (1960)
12. Kortüm Einführung i. die chem. Thermod.
Vandenhoeck & Rupprecht, Gött. (1972)
13. K. Weierstrass Werke Bd. 7 Vorlesungen über
Variationsrechnung, Leipzig Akad.
Verlagsges. (1972)

14. A. Kneser Lehrbuch der Variationsrechnung
Braunschweig, Vieweg (1925)
15. Hilbert D. Arch. Math. Phys. 3. Reihe. Bd. 1 (1901)
16. Crank Mathematics of Diffusion, Oxford, (1957)
17. Kortüm Lehrb. d. Elektrochem. 2. Auflage
Verlag Chemie (1957)
18. G. Dickel Hilberts Invariant Integral
Z. f. Phys. Chem. 87 (1973) 260
19. R. Onsager Phys. Rev. 37, (1931) 405
Phys. Rev. 38, (1932) 2265
20. K. Dorfner Ionenaustauscher
Walter de Gruyter, Berlin (1971)
21. Donnan F.G. z. Elektrochem. 17 (1911) 572
22. De Groot Therm. d. irr. Prozesse, BI 18/18a
(Mannheim 1960)
23. H. Hönig Dissertation (München 1973)
24. Schlögel R. Z. phys. chem. NF 9 (1956) 259
25. Planck Max Ann. Phys. u. Chem. NF 39 (1890) 161
Ann. Phys. u. Chem. NF 40 (1890) 561
26. Jander, Jahr Maßanalyse, Göschan 221/221a
Walter de Gruyter Verl. (Berlin 1963)
27. Stavermann A.J. Rec. Trav. chim. Pays-Bas
70 (1951) 344
28. Körner D. Dissertation (München 1966)
29. Schlögel R. Z. Phys. Chem. NF 1 (1951) 460

30. Landolt, Börnstein Tab. f. phys. Chemie
IIb (1931) 1111
und IIIc (1936) 2138
31. G. Schmid Ber. d. Bunsengesellschaft
71 (1967) 778
32. K. Bunzel Z. f. Naturforsch. 24a (1969) 109
G. Dickel
33. Gyarmati I. Non equilibrium Thermodynamics,
Springer-Verlag (Berlin 1970)
34. G. Backhaus Dissertation (München 1974)
35. P. Länger Angew. Chem. 81 (1969) 56
36. Nernst W. Z. phys. Chem. 2 (1888) 613
Z. phys. Chem. 4 (1889) 129
37. N. Lakshmiranyaiah Transport Phenomena in Membranes
Academic Press, New York 1969

A n h a n g

Tabelle 1

Die Bestimmung des Konzentrationsprofils.

System: Li - H (LiCl - HCl)

Parameter: Versuchsdauer: 2400 s.

Wasserstrom: $2,52 \times 10^{-8}$ mmol/s cm² (entspricht
0,33 ml in 2400 s).

Es stehen in der 1. Spalte: Die lfd. Nummer der Membran.

Es stehen in der 2. Spalte: Der Molenbruch der Wasserstoff-
konzentration in der Lösung links
(oben) und rechts (unten).

Es stehen in der 3. Spalte: Der Molenbruch der Lithium-
konzentration in der Lösung.

Es stehen in der 4. Spalte: Der Molenbruch der Wasser-
stoffkonzentration in der Membran.

Es stehen in der 5. Spalte: Der Molenbruch der Lithium-
konzentration in der Membran.

Es stehen in der 6. Spalte: Die Differenz der Molenbrüche
in der Membran (links - rechts).

Tabelle 1

Nr.	$\gamma_{H(Lös.)}$	$\gamma_{Li(Lös.)}$	$\gamma_{H(Mem.)}$	$\gamma_{Li(Mem.)}$	
1 li	1,000	0,000	1,000	0,000	0,284
1 re	0,800	0,200	0,716	0,284	
2 li	0,790	0,210	0,713	0,287	0,119
2 re	0,600	0,400	0,595	0,405	
3 li	0,586	0,414	0,585	0,415	0,115
3 re	0,422	0,578	0,470	0,530	
4 li	0,428	0,572	0,475	0,425	0,081
4re	0,319	0,681	0,394	0,606	
5 li	0,292	0,708	0,378	0,622	0,080
5 re	0,209	0,791	0,298	0,708	
6 li	0,198	0,802	0,287	0,713	0,081
6 re	0,131	0,869	0,206	0,794	
7 li	0,149	0,851	0,228	0,772	0,088
7 re	0,083	0,917	0,140	0,860	
8 li	0,066	0,934	0,110	0,890	0,095
8 re	0,007	0,993	0,015	0,985	

Fig. 1

Gefällskurve des Molenbruchs in einer aus 8 je 0,3 mm starken Streifen M1 - M8 zusammengesetzten Membran (Spalte 3 gegen Spalte 1 aus Tab. 1).

System: Li - H

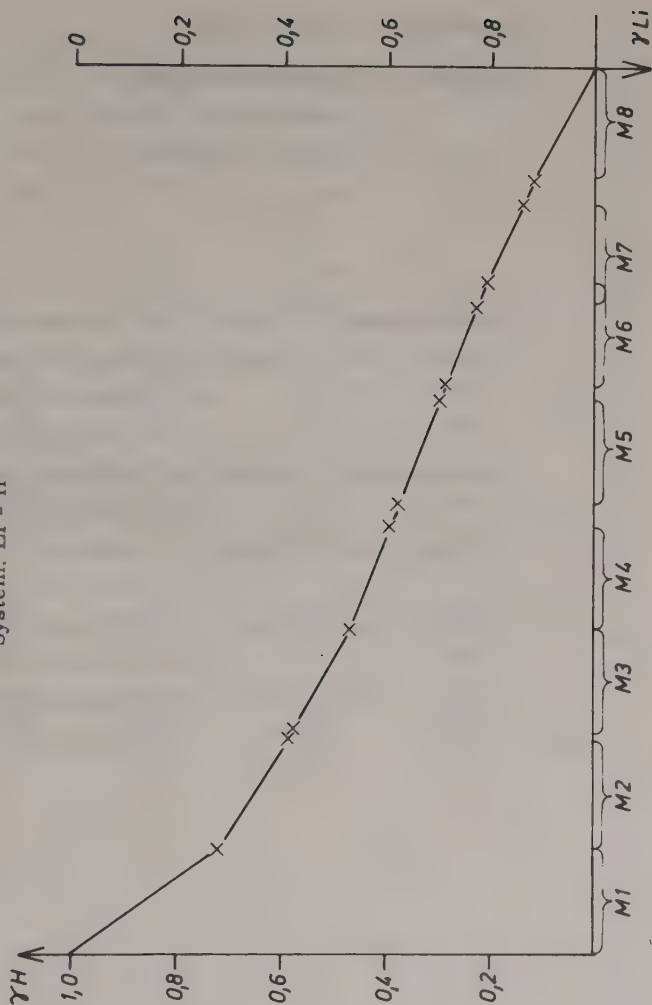


Tabelle 2

Die Bestimmung des Konzentrationsprofils.

System: Na - H (NaCl - HCl)

Parameter: Versuchsdauer: 2400 s,
Wasserstrom: $3,14 \times 10^{-8} \text{ mm/s cm}^2$ (entspricht
0,41 ml in 2400 s).

Es stehen in der 1. Spalte: Die lfd. Nummer der Membran.

Es stehen in der 2. Spalte: Der Molenbruch der Wasserstoff-
konzentration in der Lösung links
(oben) und rechts (unten).

Es stehen in der 3. Spalte: Der Molenbruch der Natrium-
konzentration in der Lösung.

Es stehen in der 4. Spalte: Der Molenbruch der Wasser-
stoffkonzentration in der Membran.

Es stehen in der 5. Spalte: Der Molenbruch der Natrium-
konzentration in der Membran.

Es stehen in der 6. Spalte: Die Differenz der Molenbrüche
in der Membran (links - rechts).

Tabelle 2

Nr.	$\gamma_{\text{H}}(\text{Lös.})$	$\gamma_{\text{Na}}(\text{Lös.})$	$\gamma_{\text{H}}(\text{Mem.})$	$\gamma_{\text{Na}}(\text{Mem.})$	
1 li	1,000	0,000	1,000	0,000	
1 re	0,766	0,234	0,644	0,356	0,356
2 li	0,766	0,234	0,644	0,356	
2 re	0,592	0,408	0,515	0,485	0,129
3 li	0,600	0,400	0,525	0,475	
3 re	0,436	0,564	0,400	0,600	0,125
4 li	0,424	0,576	0,391	0,609	
4 re	0,272	0,728	0,270	0,730	0,121
5 li	0,274	0,726	0,272	0,728	
5 re	0,145	0,855	0,158	0,842	0,114
6 li	0,105	0,895	0,128	0,872	
6 re	0,000	1,000	0,000	1,000	0,128

Fig. 2

Gefällskurve des Molenbruchs in einer aus 6 je 0,3 mm starken Streifen VII - VI6 zusammengesetzten Membran (Spalte 3 gegen Spalte 1 aus Tab. 2).

System: Na - H

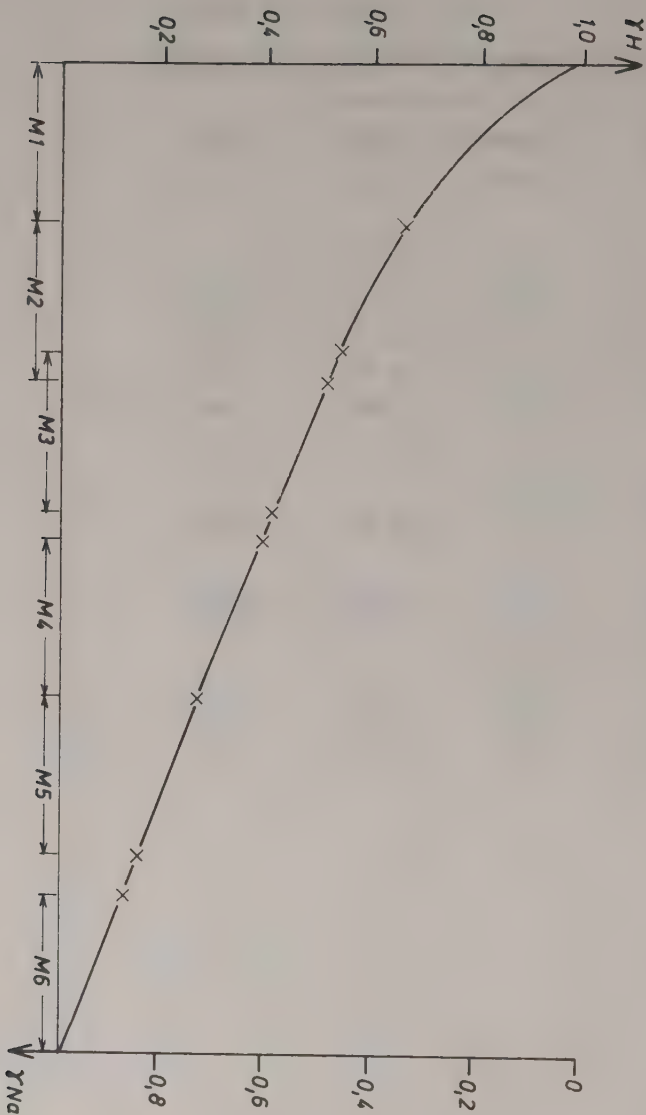


Tabelle 3

Die Bestimmung des Konzentrationsprofils.

System: K - H (KCl - HCl)

Parameter: Versuchsdauer 2400 s.

Wasserstrom: $3,14 \times 10^{-8} \text{ mmol / s cm}^2$

(entspricht 0,41 ml in 2400 s).

Es stehen in der 1. Spalte: Die lfd. Nummer der Membran.

Es stehen in der 2. Spalte: Der Molenbruch der Wasserstoff-
konzentration in der Lösung links
(oben) und rechts (unten).

Es stehen in der 3. Spalte: Der Molenbruch der Kalium-
konzentration in der Lösung.

Es stehen in der 4. Spalte: Der Molenbruch der Wasser-
stoffkonzentration in der Membran.

Es stehen in der 5. Spalte: Der Molenbruch der Kalium-
konzentration in der Membran.

Es stehen in der 6. Spalte: Die Differenz der Molenbrüche
in der Membran (links - rechts).

Tabelle 3

Nr.	$\gamma_{H(Lös.)}$	$\gamma_{K(Lös.)}$	$\gamma_{H(Mem.)}$	$\gamma_{K(Mem.)}$	
1 li	1,000	0,000	1,000	0,000	0,366
1 re	0,800	0,200	0,634	0,366	
2 li	0,800	0,200	0,634	0,366	0,165
2 re	0,575	0,425	0,469	0,531	
3 li	0,550	0,450	0,447	0,553	0,150
3 re	0,350	0,650	0,308	0,692	
4 li	0,362	0,638	0,315	0,685	0,094
4 re	0,220	0,780	0,221	0,779	
5 li	0,239	0,761	0,234	0,766	0,126
5 re	0,101	0,899	0,108	0,892	
6 li	0,108	0,892	0,116	0,884	0,116
6 re	0,000	1,000	0,000	1,000	

Fig. 3

Gefällskurve des Molenbruchs in einer aus 6 je 0,3 mm starken Streifen M1 - M6 zusammengesetzten Membran (Spalte 3 gegen Spalte 1 aus Tab. 3).

System: K - H

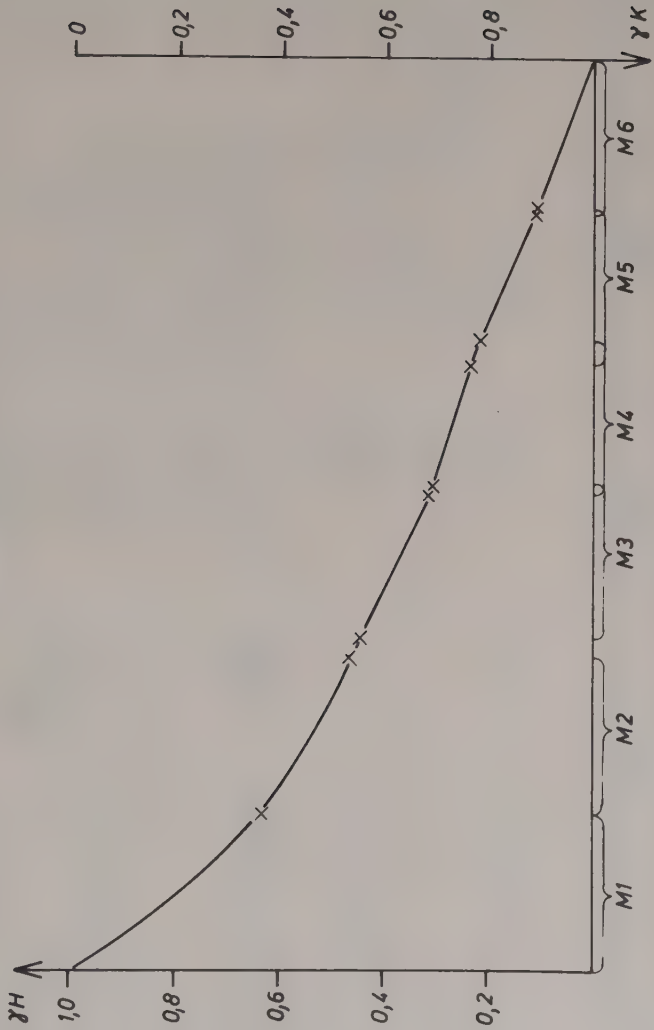


Tabelle 4

Die Bestimmung des Gesamtreibungskoeffizienten R_L .

System: Li - H

Es stehen in Spalte 1: Membranbeladung;

Molenbruch Wasserstoff ($\gamma_H = \gamma_2$).

Es stehen in Spalte 2: Membranbeladung;

Molenbruch Lithium ($\gamma_{Li} = \gamma_1$).

Es stehen in Spalte 3: Volumenänderung durch den Wasserstrom, normiert auf 100 Torr Druck und 100 min Dauer (ΔV).

Es stehen in Spalte 4: Wasserstrom in $X \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$ (J_L).

Es stehen in Spalte 5: Gesamtreibungskoeffizient R_L
in $Y \cdot 10^7 \text{ VA s}^2/\text{mol cm}^2$,

γ_H	γ_{Li}	V (Skalenteile)	J_L X $10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$	R_L Y $10^7 \frac{\text{VA s}^2}{\text{mol cm}^2}$
0,000	1,000	1,45	4,45	10,0
0,347	0,653	1,09	3,35	13,3
0,517	0,483	0,94	2,89	15,4
0,631	0,319	1,43	4,39	10,1
1,000	0,000	2,66	8,17	5,45

Fig. 4 System: Li - H
 Der Gesamtreibungskoeffizient in Abhängigkeit vom Molenbruch
 (Spalte 5 gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 4).

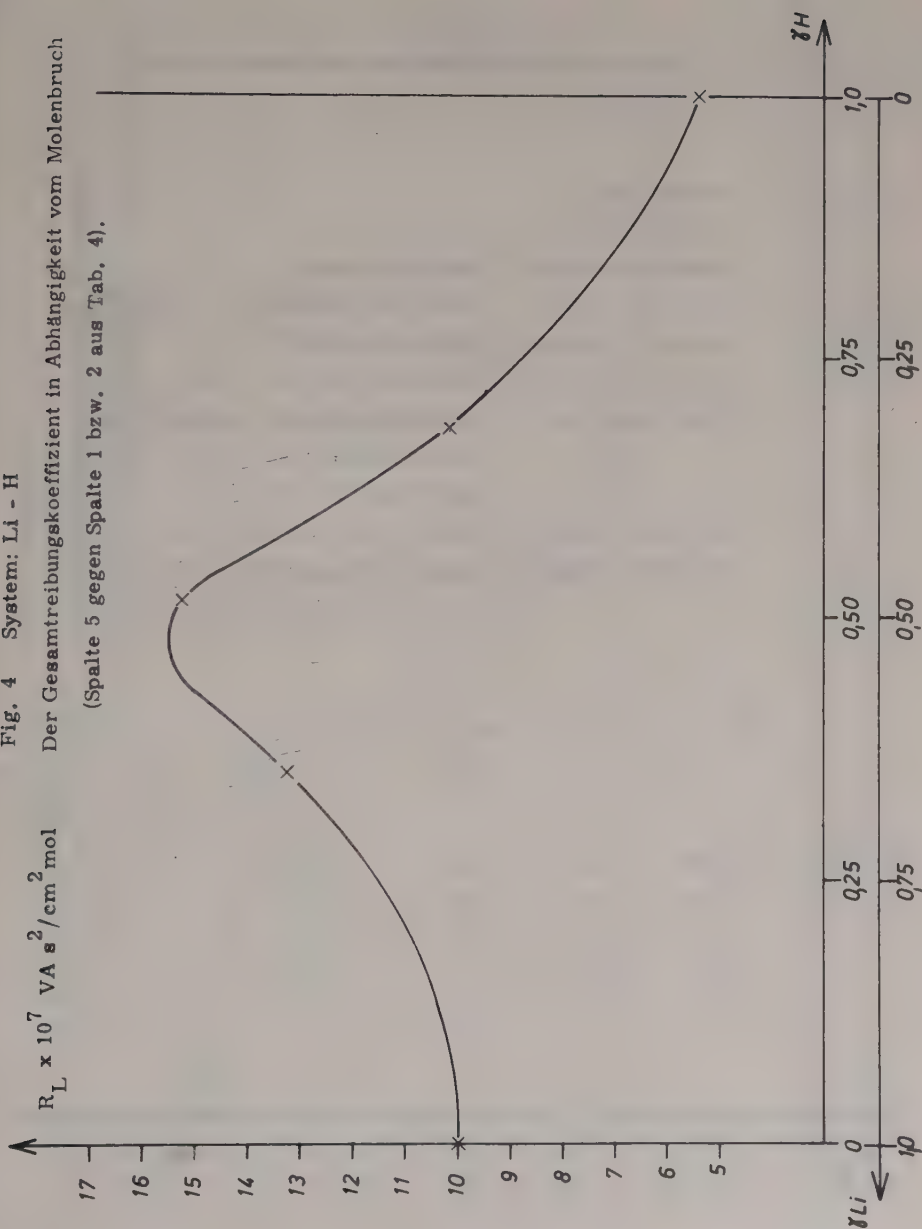


Tabelle 5

Bestimmung des Gesamtreibungskoeffizienten R_L .

System: Na - H

Es stehen in Spalte 1: Membranbeladung:

Molenbruch Wasserstoff ($\gamma_H = \gamma_2$).

Es stehen in Spalte 2: Membranbeladung:

Molenbruch Natrium ($\gamma_{Na} = \gamma_1$).

Es stehen in Spalte 3: Volumenänderung durch den Wasserstrom, normiert auf 100 Torr Druck und 100 min Dauer (ΔV).

Es stehen in Spalte 4: Wasserstrom in $X \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 (J_L)$.

Es stehen in Spalte 5: Gesamtreibungskoeffizient R_L

in $Y \cdot 10^7 \text{ VA s}^2/\text{mol cm}^2$.

γ_H	γ_{Na}	V (Skalenteile)	J_L $X \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$	R_L $Y \cdot 10^7 \frac{\text{VA s}^2}{\text{mol cm}^2}$
0,00	1,00	1,48	4,54	9,8
0,24	0,76	1,56	4,79	9,3
0,44	0,56	1,98	6,08	7,3
0,63	0,37	2,44	7,49	5,95
1,00	0,00	2,66	8,17	5,45

$R_L \times 10^7 \text{ VAs}^2 / \text{cm}^2 \text{ mol}$

Fig. 5 System: Na - H

Der Gesamtreibungskoeffizient in Abhängigkeit vom Molenbruch (Spalte 5 gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 5).

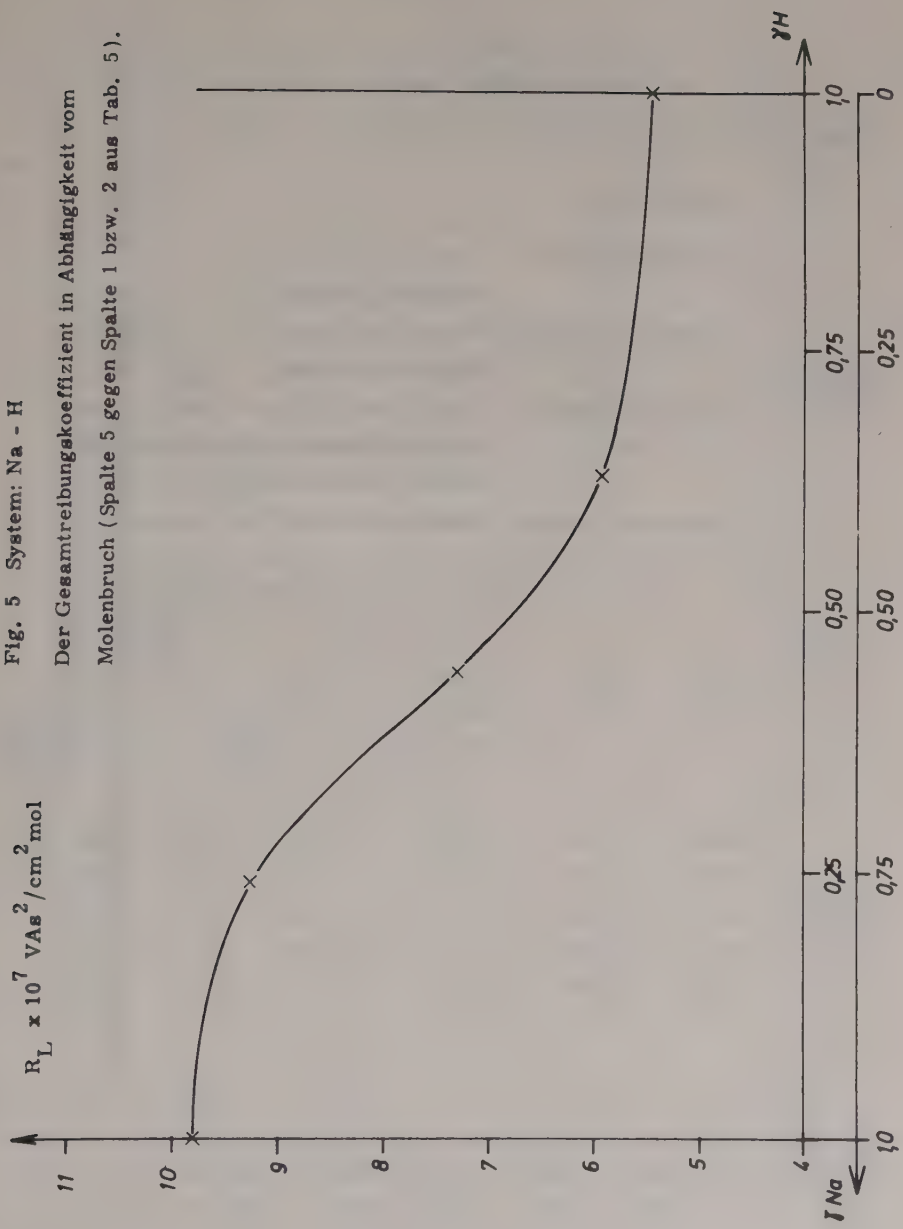


Tabelle 6

Die Bestimmung des Gesamtreibungskoeffizienten R_L .

System: K - H

Es stehen in Spalte 1: Membranbeladung;

Molenbruch Wasserstoff ($\gamma_H = \gamma_2$).

Es stehen in Spalte 2: Membranbeladung;

Molenbruch Kalium ($\gamma_K = \gamma_1$).

Es stehen in Spalte 3: Volumenänderung durch den Wasserstrom, normiert auf 100 Torr Druck und 100 min Dauer (ΔV).

Es stehen in Spalte 4: Wasserstrom in $X \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$ (J_L).

in $Y \cdot 10^7 \text{ VA s}^2/\text{mol cm}^2$.

γ_H	γ_K	V (Skalenteile)	J_L X $10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$	R_L Y $10^7 \frac{\text{VA s}^2}{\text{mol cm}^2}$
0,00	1,00	1,84	5,65	7,85
0,24	0,76	1,74	5,35	8,30
0,40	0,60	1,87	5,74	7,75
0,595	0,405	2,29	7,03	6,30
1,00	0,00	2,66	8,17	5,45

Fig. 6 System: K - H

Der Gesamtreibungskoeffizient in Abhängigkeit vom Molenbruch (Spalte 5 gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 6).

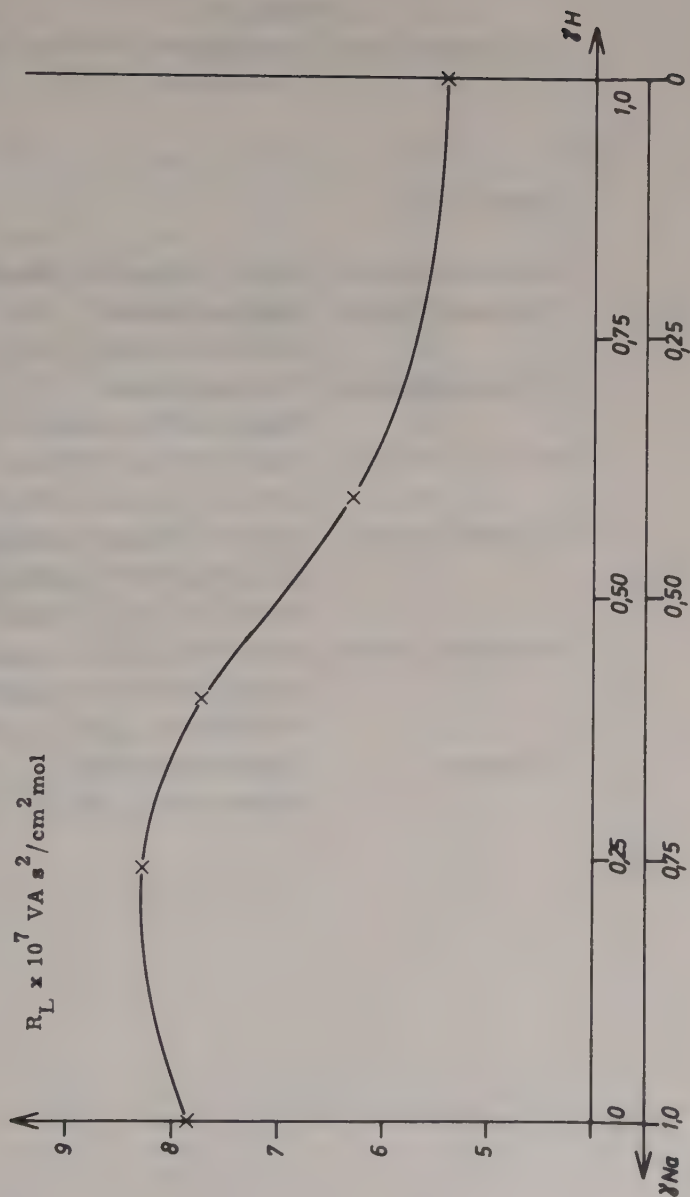


Tabelle 7 a

Die Bestimmung der Reibungskoeffizienten von Lithium und
Wasserstoff.

System: Li - H

Es stehen in Spalte 1: Die lfd. Nummer der Membran.

Es stehen in Spalte 2: Membranbeladung

Molenbruch Lithium ($\gamma_{Li} = \gamma_1$).

Es stehen in Spalte 3: Membranbeladung

Molenbruch Wasserstoff ($\gamma_H = \gamma_2$).

Es stehen in Spalte 4: Das Verhältnis von Wasser- zu Ionen-
strom (j_L/j_i) (siehe Fig. 7 a).

Es stehen in Spalte 5: Das Verhältnis des Reibungskoeffizienten
von Lithium zum Gesamtreibungskoeffi-
zienten (R_{Li}/R_L). (siehe Fig. 7 b).

Es stehen in Spalte 6: Das Verhältnis des Reibungskoeffizienten
von Wasserstoff zum Gesamtreibungs-
koeffizienten. (R_H/R_L) (siehe Fig. 7 c).

Parameter:

Versuchsdauer 3000 s.

Wasserstrom: $2,52 \times 10^{-8}$ mmol/s cm².

Tabelle 7 a

Nr.	γ_{Li}	γ_H	j_L/j_i	R_{Li}/R_L	R_H/R_L
1	0,00	1,00	-	-	23,6
2	0,14	0,86	7,64	36,8	21,5
3	0,35	0,65	8,59	34,8	17,6
4	0,48	0,52	8,59	32,6	15,4
5	0,57	0,43	9,87	32,2	12,5
6	0,66	0,34	10,26	30,5	8,41
7	0,75	0,25	12,5	29,8	4,87
8	0,82	0,18	12,5	28,2	3,23
9	0,94	0,06	11,5	25,0	2,13
10	1,00	0,00	-	23,6	-

Tabelle 7 b

System: Li - H

Es stehen in Spalte 1: Die lfd. Nummer der Membran.

Es stehen in Spalte 2: Der Gesamtreibungskoeffizient R_L
in der entsprechenden Membran in
 $X \cdot 10^7 \text{ VA s}^2/\text{mol cm}^2$.

Es stehen in Spalte 3: Der Reibungskoeffizient von Lithium
 R_{Li} in $Y \cdot 10^7 \text{ VA s}^2/\text{mol cm}^2$ (sh. Fig. 7 d).

Es stehen in Spalte 4: Der Reibungskoeffizient von
Wasserstoff R_H in $Z \cdot 10^7 \text{ VA s}^2/\text{mol cm}^2$
(sh. Fig. 7 e).

Nr.	R_L	R_{Li}	R_H
	X	Y	Z
1	-	-	129
2	7,05	259	151
3	11,04	384	194
4	15,15	494	233
5	15,10	486	188
6	13,08	399	110
7	11,61	346	56,5
8	10,90	308	35,2
9	10,12	253	22,0
10	-	236	-

(Strich bedeutet: Nicht definiert.)

Tabelle 7 c

System: Li - H

Es stehen in Spalte 1: Die lfd. Nummer der Membran.

Es stehen in Spalte 2: $R_L c_L / c_F = R_1 \gamma_1 + R_2 \gamma_2$
in $X 10^7 \text{ VA s}^2 / \text{mol cm}^2$.

Es stehen in Spalte 3: $R_{Li} \gamma_{Li} = R_1 \gamma_1$
in $Y 10^7 \text{ VA s}^2 / \text{mol cm}^2$.

Es stehen in Spalte 4: $R_H = R_2 \gamma_2$
in $Z 10^7 \text{ VA s}^2 / \text{mol cm}^2$.

Siehe Fig. 7 f.

Nr.	$R_L c_L / c_F$	$R_{Li} \gamma_{Li}$	$R_H \gamma_H$
	X	Y	Z
1	129	0	129
2	167	36,5	130
3	260	134	126
4	358	236	122
5	357	276	31
6	309	267	42
7	275	261	14
8	258	251	6,5
9	239	238	1
10	236	236	0

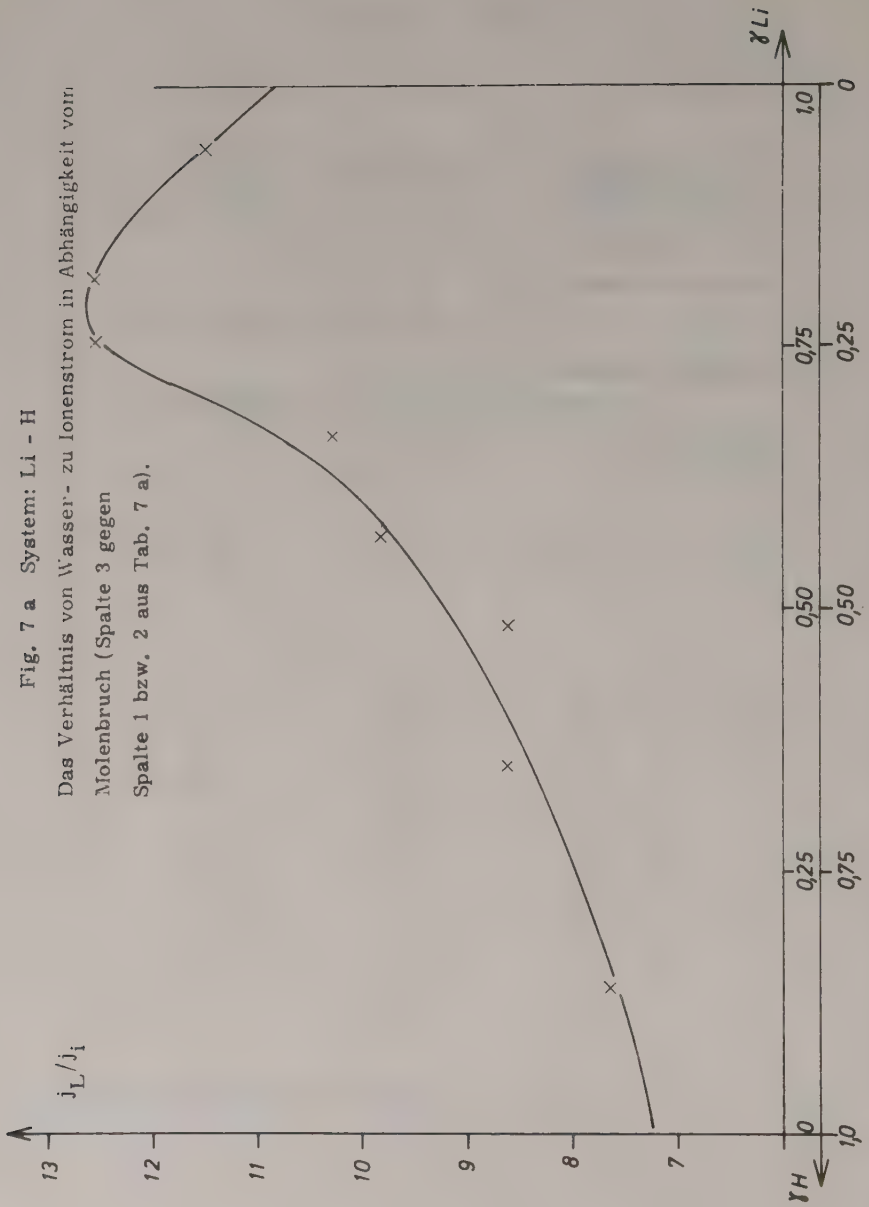


Fig. 7 b System: Li - H

Das Verhältnis des Reibungskoeffizienten von Lithium zum Gesamtreibungskoeffizienten in Abhängigkeit vom Molenbruch (Spalte 4 gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 7a).

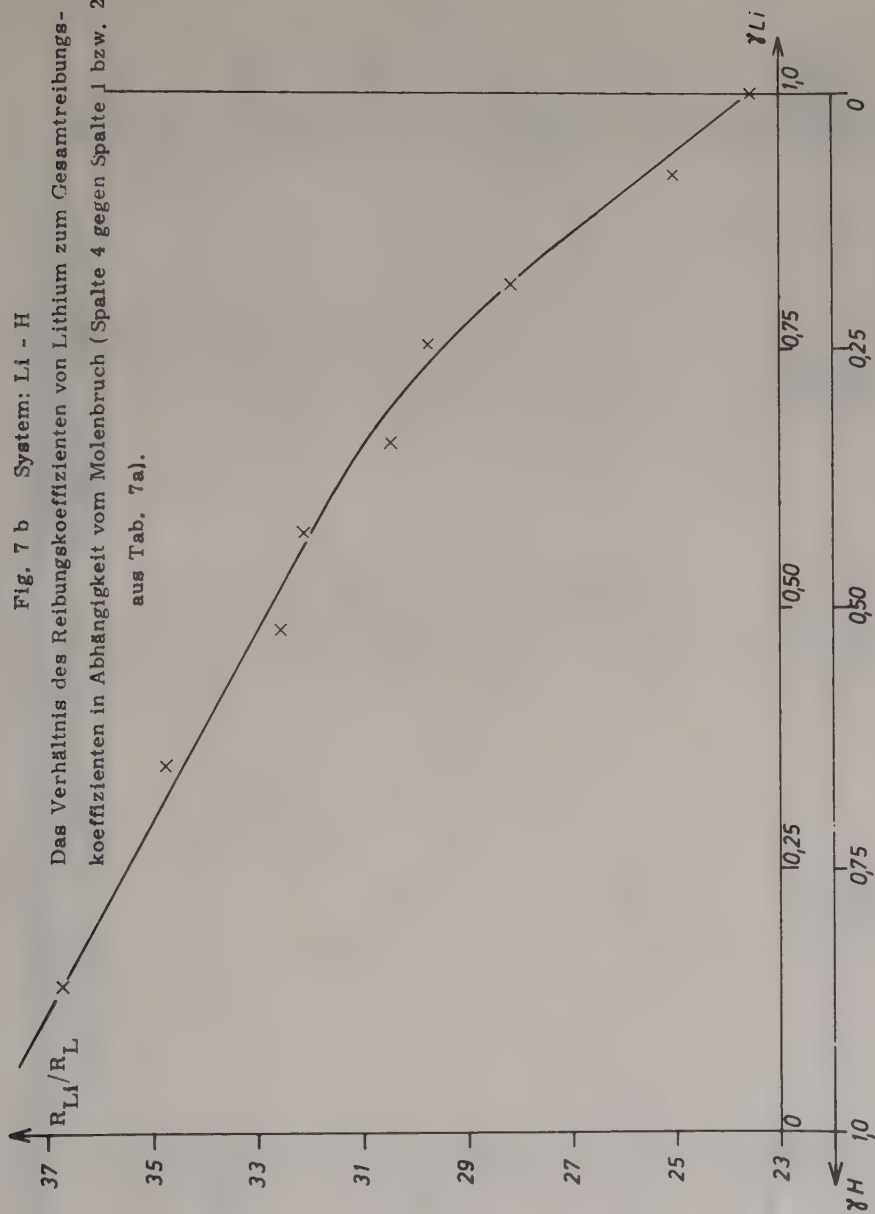


Fig. 7 c System: Li - H

Das Verhältnis des Reibungskoeffizienten von Wasserstoff zum Gesamtreibungskoeffizienten in Abhängigkeit vom Molenbruch (Spalte 5 gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 7a).

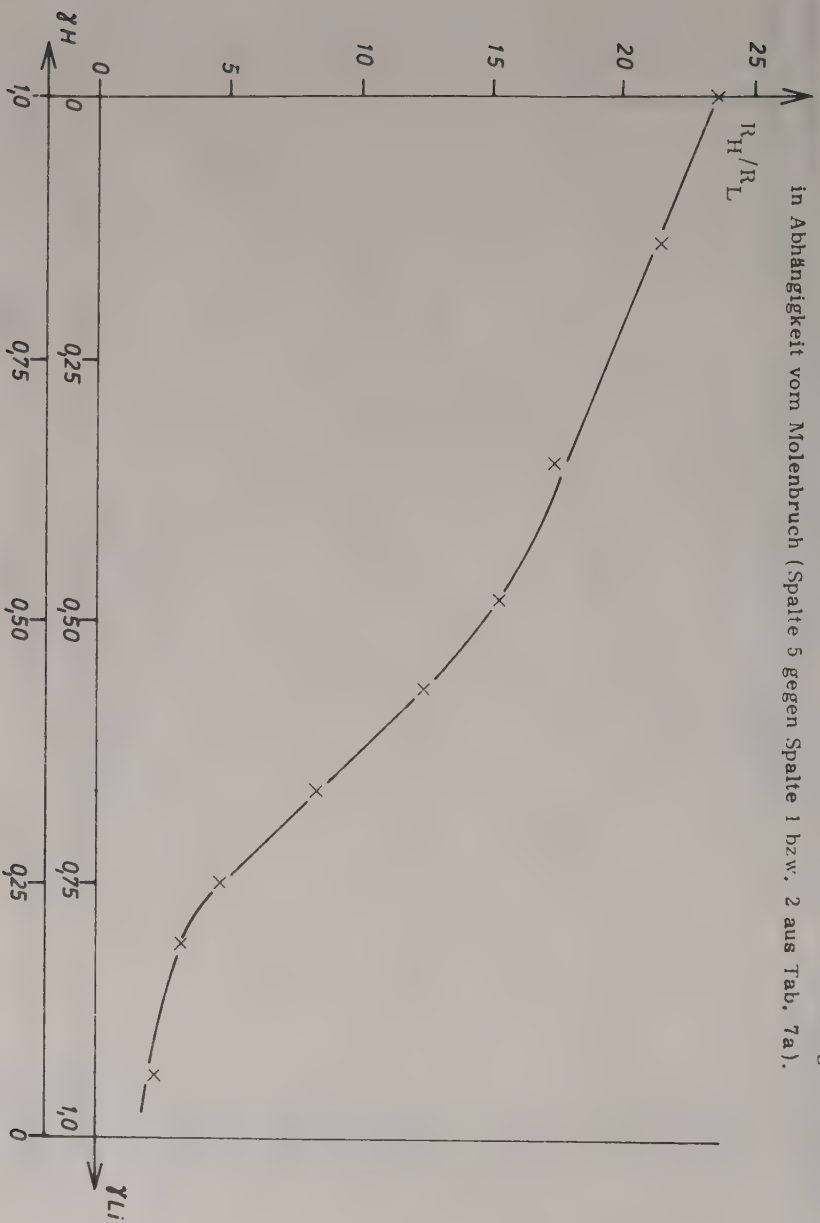


Fig. 7 d System: Li - H

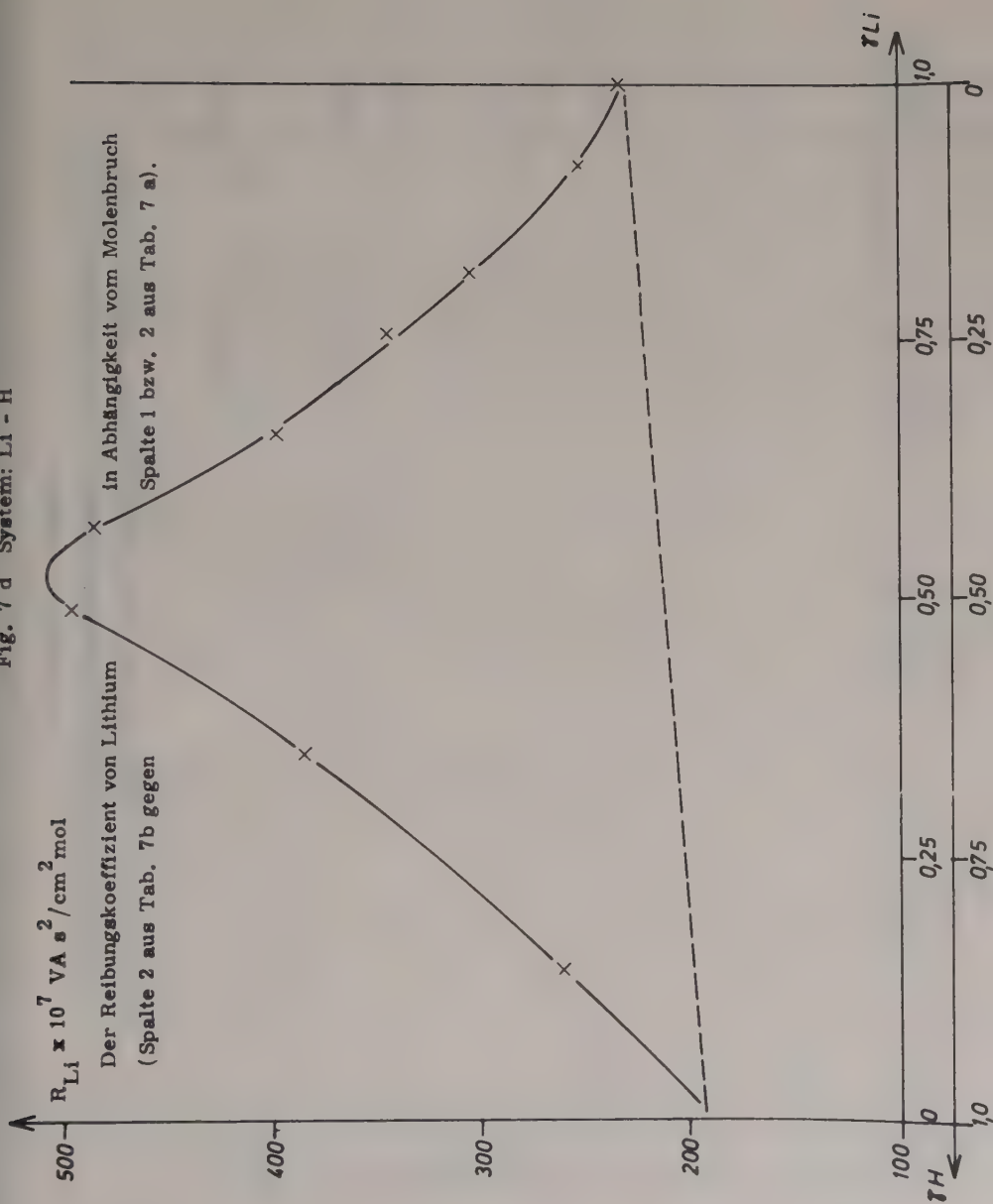


Fig. 7 e System: Li - H

Der Reibungskoeffizient von Wasserstoff in Abhängigkeit vom Molenbruch
(Spalte 3 aus Tab. 7b gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 7a).

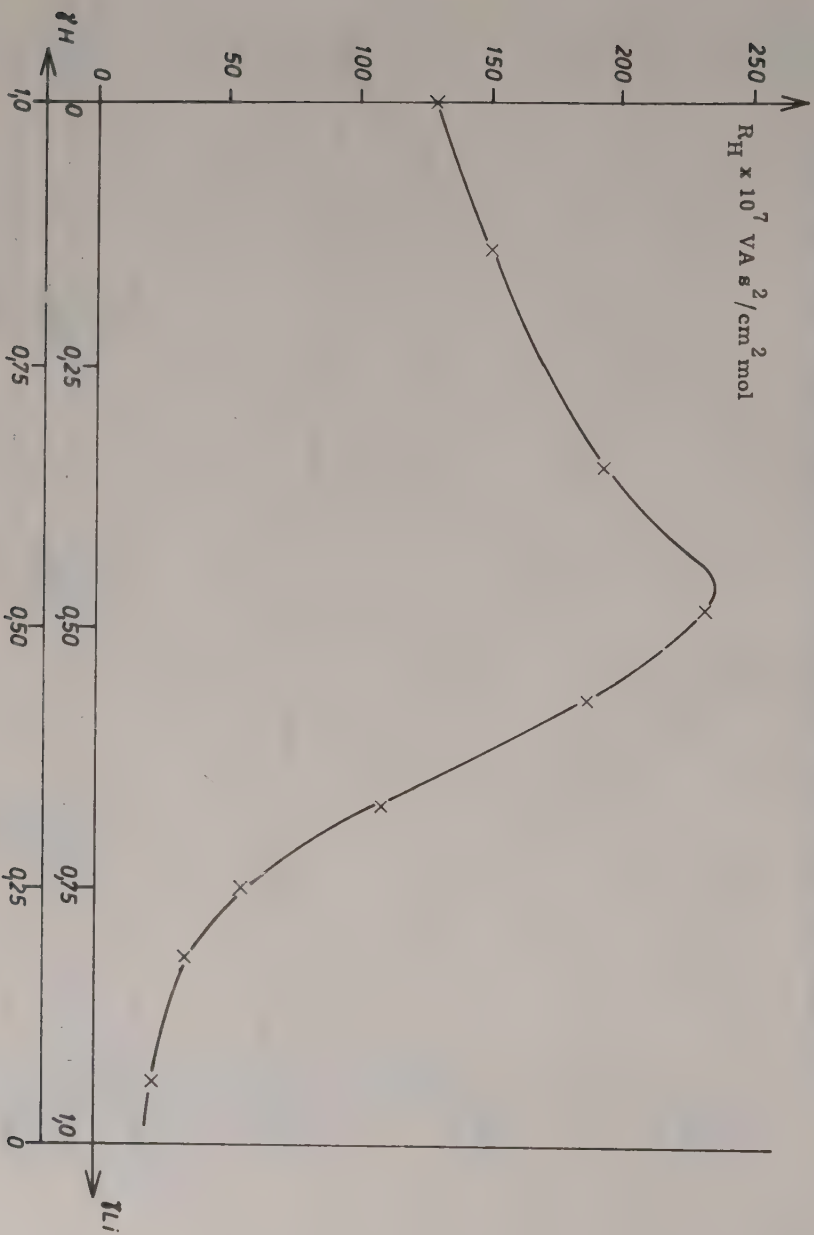


Fig. 7 f System: Li - H

Der Gesamtreibungskoeffizient, dargestellt als Summe der Reibungskoeffizienten der Ionen, in Abhängigkeit vom Molenbruch (Tab. 7c gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 7a).

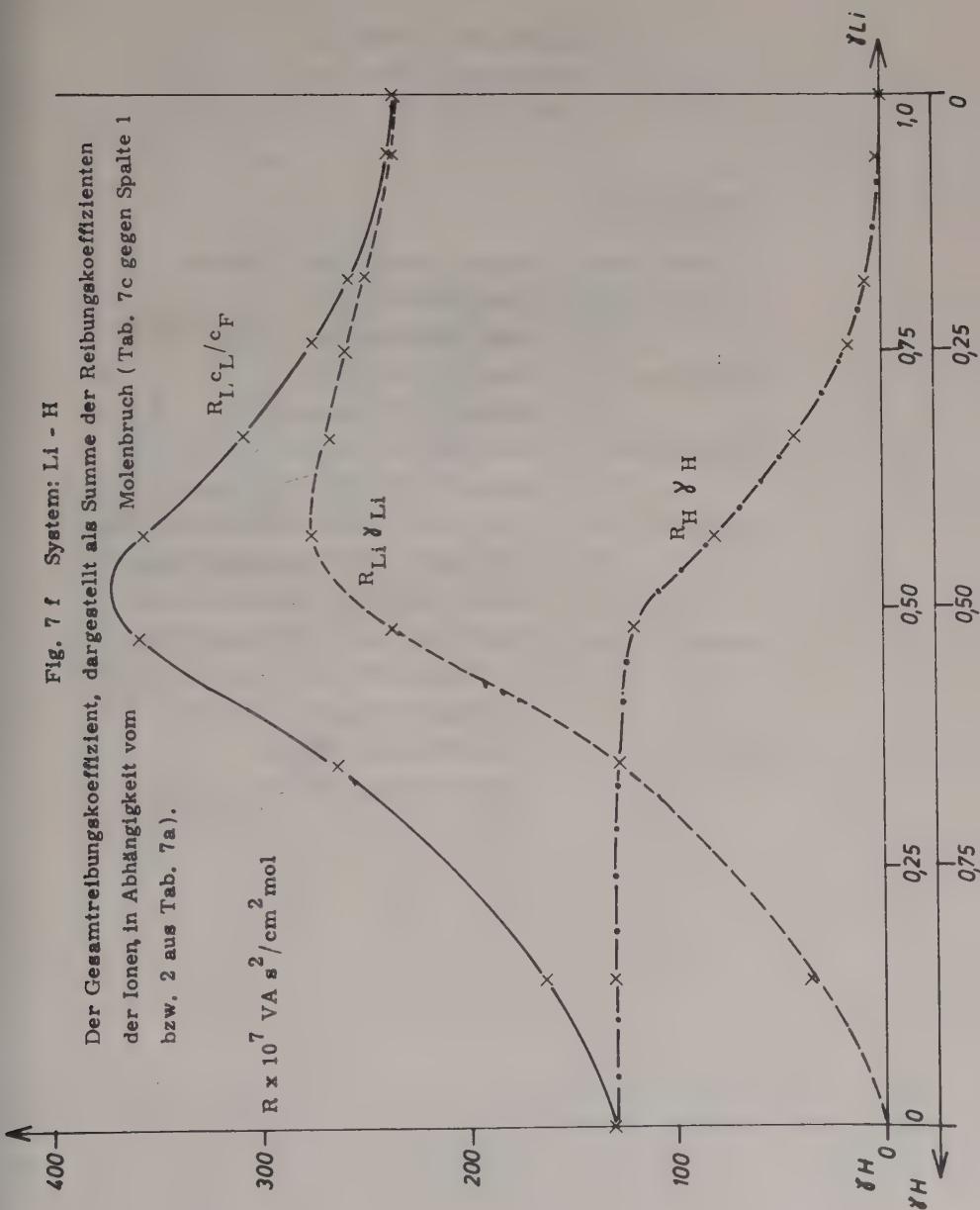


Tabelle 8 a

Die Bestimmung der Reibungskoeffizienten von Natrium
und Wasserstoff.

System: Na - H

Es stehen in Spalte 1: Die lfd. Nummer der Membran.

Es stehen in Spalte 2: Membranbeladung

Molenbruch Natrium ($\gamma_{Na} = \gamma_1$).

Es stehen in Spalte 3: Membranbeladung

Molenbruch Wasserstoff ($\gamma_H = \gamma_2$).

Es stehen in Spalte 4: Das Verhältnis von Wasser- zu Ionen-
strom (j_L/j_i) (siehe Fig. 8 a).

Es stehen in Spalte 5: Das Verhältnis des Reibungskoeffizienten
von Natrium zum Gesamtreibungskoeffi-
zienten (R_{Na}/R_L) (siehe Fig. 8 b).

Es stehen in Spalte 6: Das Verhältnis des Reibungskoeffizienten
von Wasserstoff zum Gesamtreibungs-
koeffizienten (R_H/R_L) (siehe Fig. 8 c).

Parameter:

Versuchsdauer 3000 s

Wasserstrom $3,14 \times 10^{-8}$ mmol/ s cm².

Tabelle 8 a

Nr.	γ_{Na}	γ_{H}	$j_{\text{L}}/j_{\text{i}}$	$R_{\text{Na}}/R_{\text{L}}$	$R_{\text{H}}/R_{\text{L}}$
1	0,00	1,00	-	-	23,6
2	0,18	0,82	7,12	35,3	21,1
3	0,42	0,58	7,63	32,5	17,2
4	0,52	0,48	9,49	32,7	13,7
5	0,67	0,33	10,7	30,7	9,36
6	0,78	0,22	9,49	27,7	8,73
7	0,94	0,06	7,77	24,6	9,08
8	1,00	0,00	-	23,6	-

Tabelle 8 b

System: Na - H

Es stehen in Spalte 1: Die lfd. Nummer der Membran.

Es stehen in Spalte 2: Der Gesamtreibungskoeffizient R_L
in der entsprechenden Membran in
 $\times 10^7 \text{ VA s}^2/\text{mol cm}^2$.

Es stehen in Spalte 3: Der Reibungskoeffizient von Natrium
 R_{Na} in $\times 10^7 \text{ VA s}^2/\text{mol cm}^2$
(siehe Fig. 8 d).

Es stehen in Spalte 4: Der Reibungskoeffizient von
Wasserstoff R_H in $\times 10^7 \text{ VA s}^2/\text{mol cm}^2$.
(siehe Fig. 8 e).

Nr.	R_L	R_{Na}	R_H
	X	Y	Z
1	5,44	-	129
2	5,51	195	116
3	6,22	202	107
4	6,95	227	95
5	8,50	261	80
6	9,40	260	82
7	9,75	240	89
8	9,79	231	-

(Strich bedeutet: Nicht definiert).

Tabelle 8 c

System: Na - H

Es stehen in Spalte 1: Die lfd. Nummer der Membran.

Es stehen in Spalte 2: $R_L c_L / c_F = R_1 \gamma_1 + R_2 \gamma_2$
in $X 10^7 \text{ VA s}^2 / \text{mol cm}^2$.

Es stehen in Spalte 3: $R_{Na} \gamma_{Na} = R_1 \gamma_1$
in $Y 10^7 \text{ VA s}^2 / \text{mol cm}^2$.

Es stehen in Spalte 4: $R_H = R_2 \gamma_2$
in $Z 10^7 \text{ VA s}^2 / \text{mol cm}^2$.

Siehe Fig. 8 f.

Nr.	$R_L c_L / c_F$ X	$R_{Na} \gamma_{Na}$ Y	$R_H \gamma_H$ Z
1	129	0	129
2	130	35	96
3	147	85	62
4	164	118	46
5	201	174	27
6	222	204	18
7	231	225	6
8	231	231	0

Fig. 8 a System: Na - H

Das Verhältnis von Wasser- zu Ionenstrom in Abhängigkeit vom Molenbruch
(Spalte 3 gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 8a).

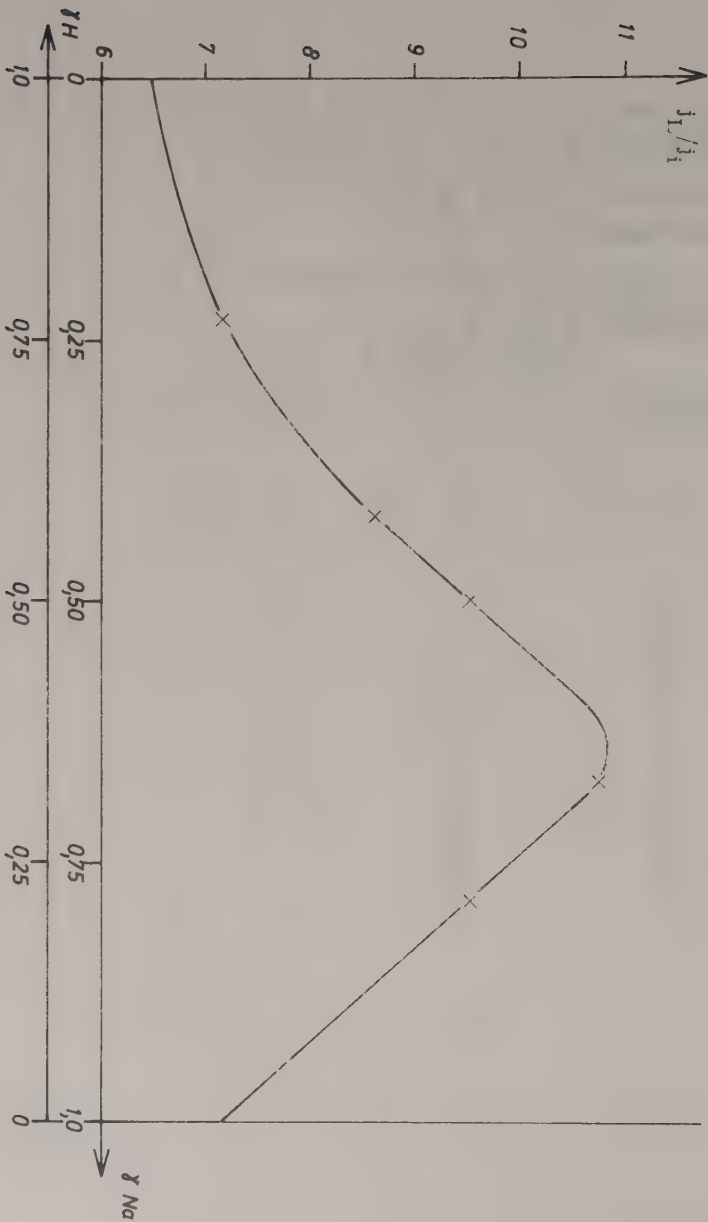


Fig. 8 b System: Na - H

Das Verhältnis des Reibungskoeffizienten von Natrium zum Gesamtreibungskoeffizienten in Abhängigkeit vom Molenbruch (Spalte 4 gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 8a).

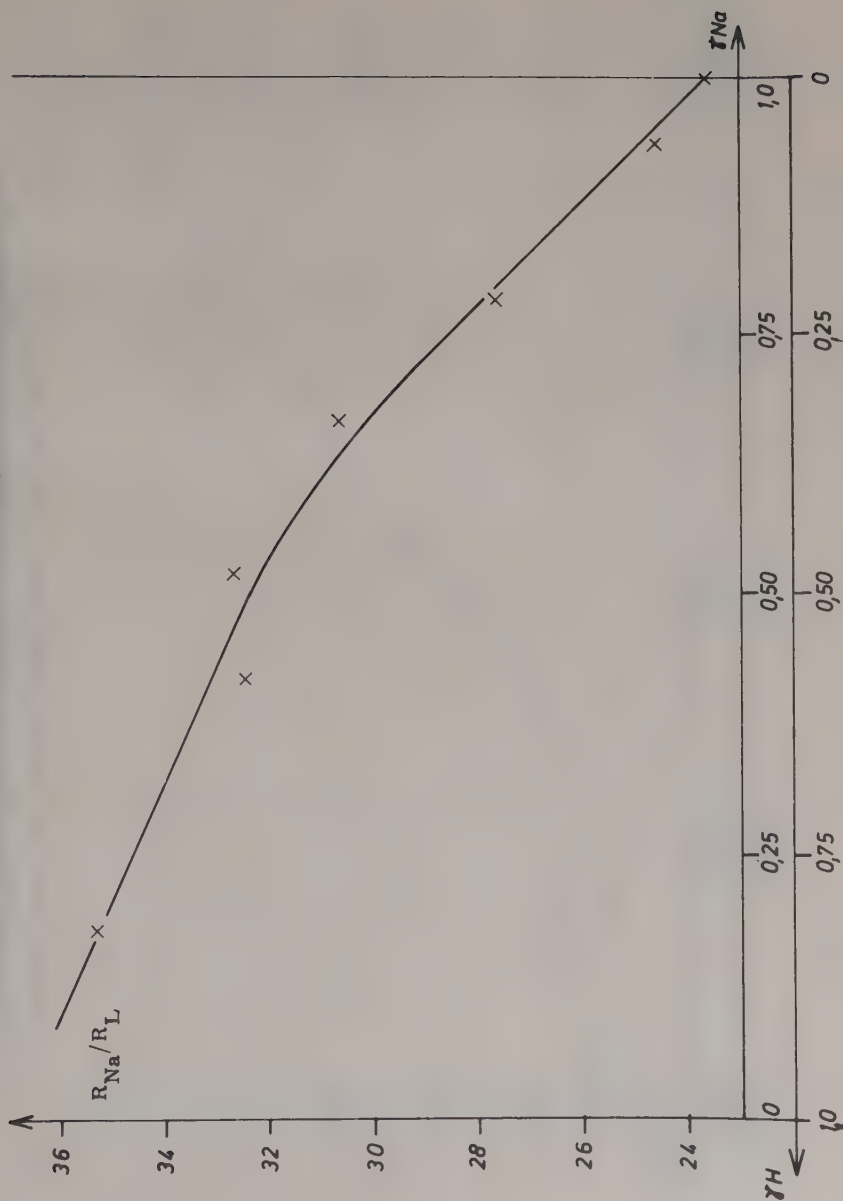


Fig. 8 c System: Na - H

Das Verhältnis des Reibungskoeffizienten von Wasserstoff zum Gesamtreibungskoeffizienten in Abhängigkeit vom Molenbruch (Spalte 5 gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 8 a).

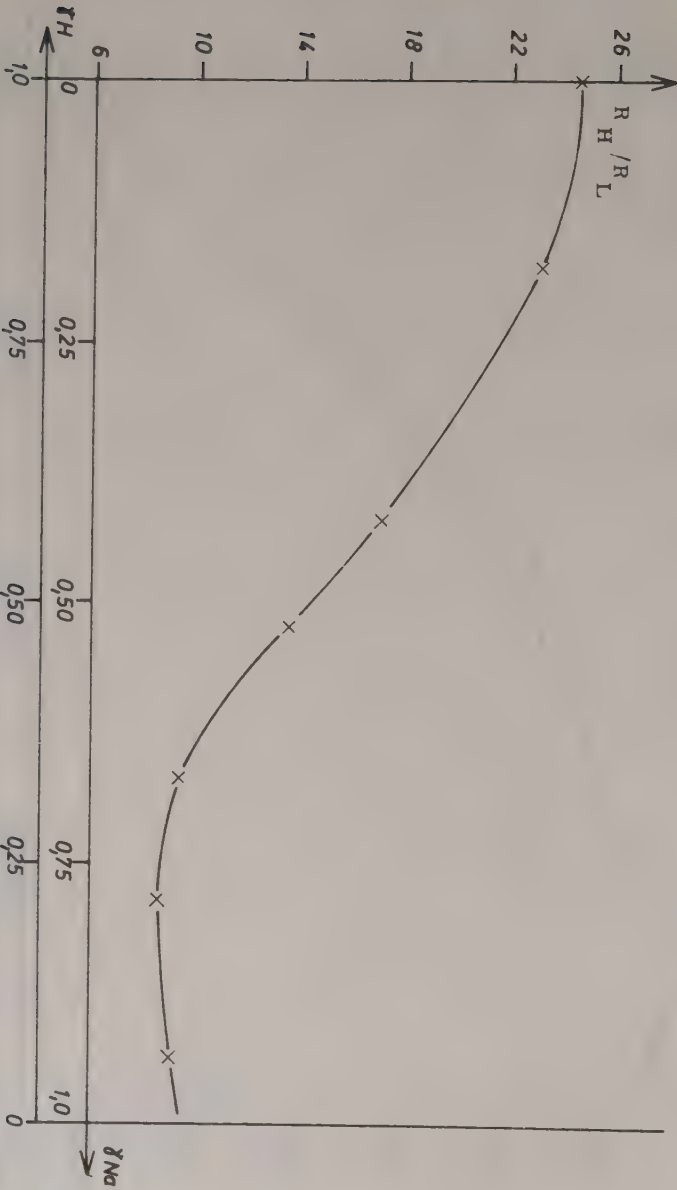


Fig. 8 d System: Na - H

Der Reibungskoeffizient von Natrium in Abhängigkeit vom Molenbruch
(Spalte 2 aus Tab. 8b gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 8a).

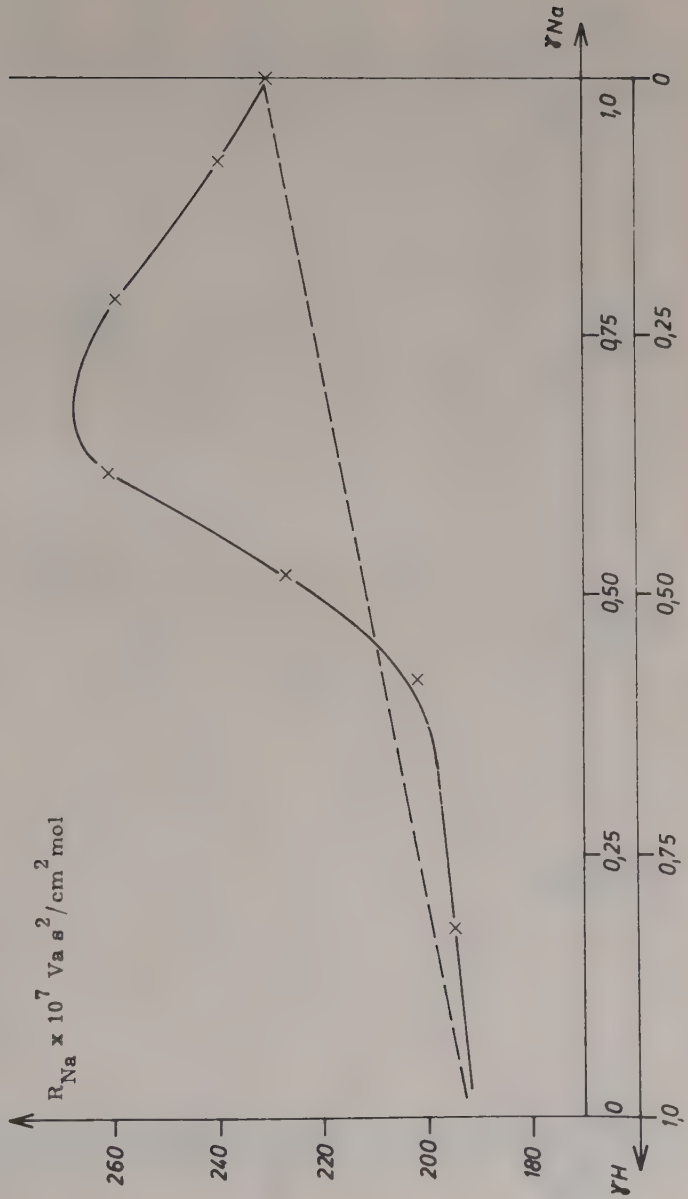


Fig. 8 e System: Na - H

Der Reibungskoeffizient von Wasserstoff in Abhängigkeit vom Molenbruch
(Spalte 3 aus Tab. 8b gegen Spalte 1 bzw. $\bar{z}$ aus Tab. 8a).

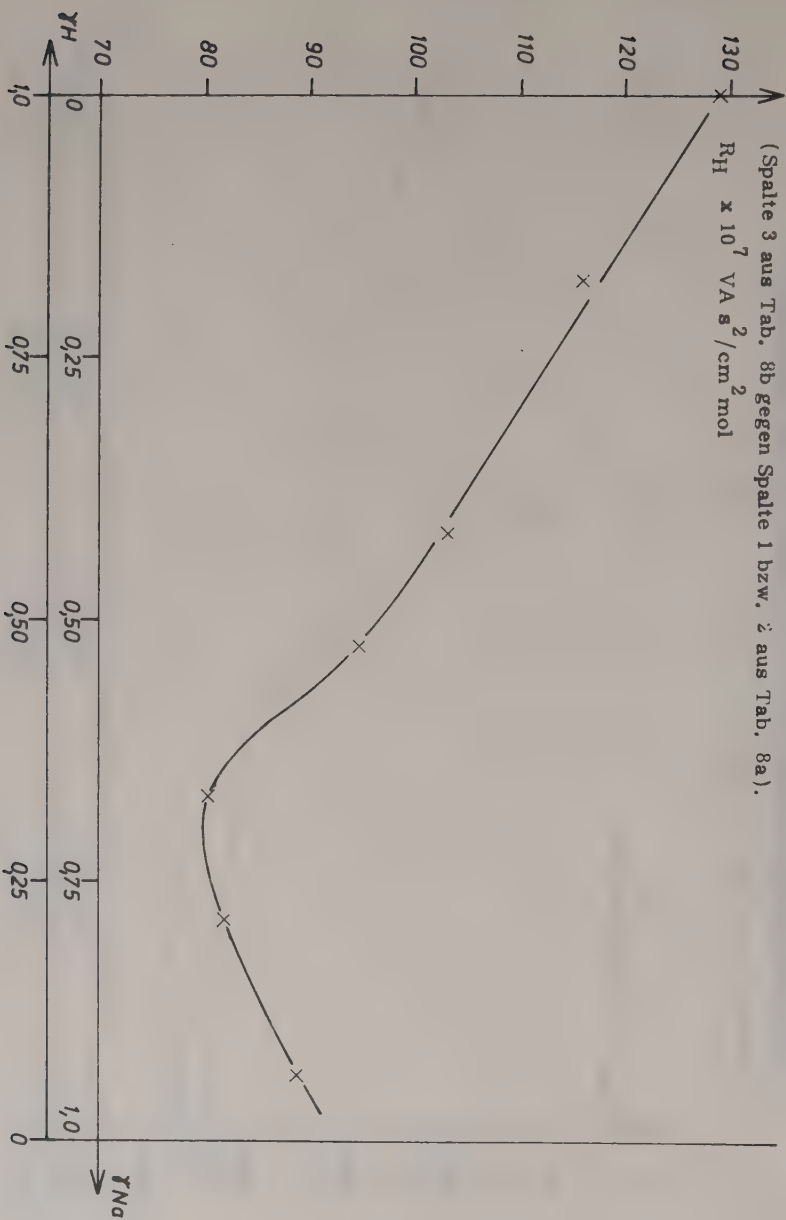


Fig. 8 f System: Na - H

Der Gesamtreibungskoeffizient, dargestellt als Summe der Reibungskoeffizienten der Ionen, in Abhängigkeit vom Molenbruch (Tab. 8c gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 8a).

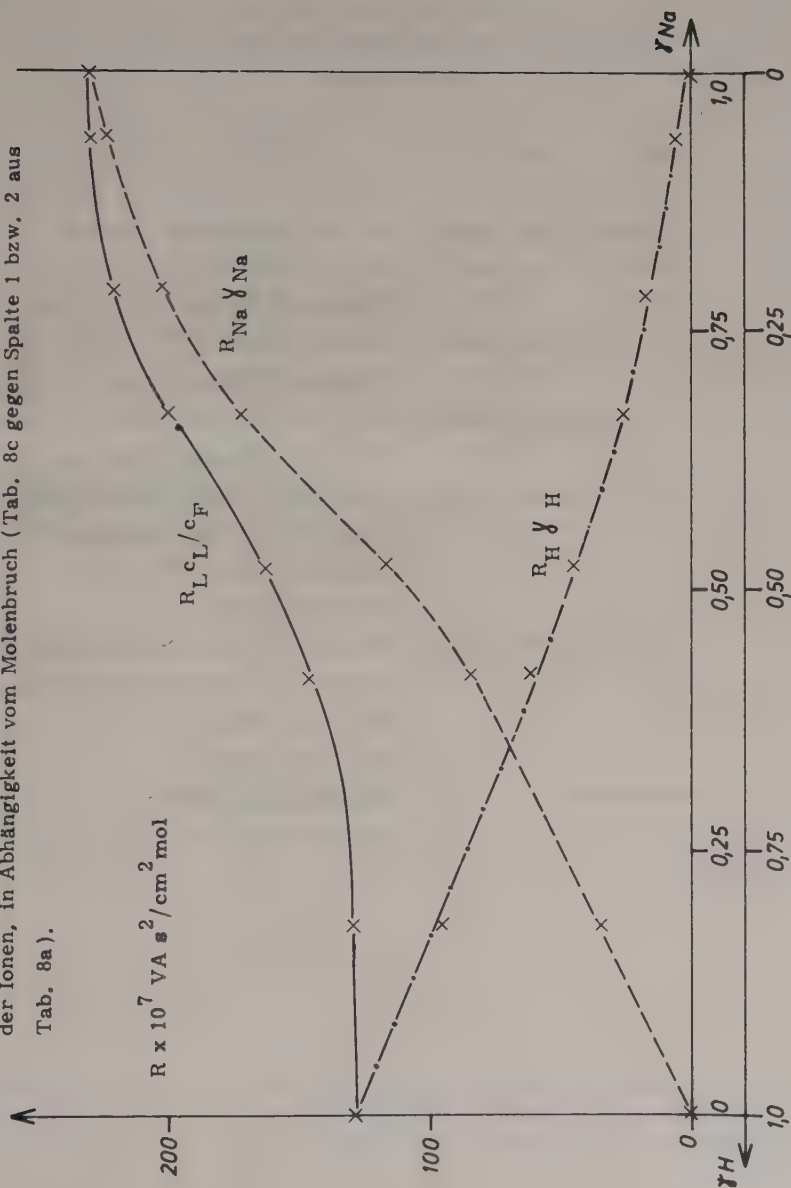


Tabelle 9 a

Die Bestimmung der Reibungskoeffizienten von Kalium und
Wasserstoff.

System: K - H

Es stehen in der Spalte 1: Die lfd. Nummer der Membran.

Es stehen in der Spalte 2: Membranbeladung:

Molenbruch Kalium ($\gamma_K = \gamma_1$).

Es stehen in der Spalte 3: Membranbeladung:

Molenbruch Wasserstoff ($\gamma_H = \gamma_2$).

Es stehen in der Spalte 4: Das Verhältnis von Wasser- zu Ionen-
strom (j_L/j_i) (siehe Fig. 9 a).

Es stehen in der Spalte 5: Das Verhältnis des Reibungskoeffi-
zienten von Kalium zum Gesamtrei-
bungskoeffizienten (R_K/R_L)
(siehe Fig. 9 b).

Es stehen in der Spalte 6: Das Verhältnis des Reibungskoeffi-
zienten von Wasserstoff zum Gesamt-
reibungskoeffizienten (R_H/R_L)
(siehe Fig. 9 c).

Parameter:

Versuchsdauer 3000 s.

Wasserstrom: $3,14 \times 10^{-8}$ mmol/ s cm².

Tabelle 9 a

Nr.	γ_K	γ_H	j_L/j_i	R_K/R_L	R_H/R_L
1	0,00	1,00	-	-	23,6
2	0,19	0,81	7,76	36,3	20,8
3	0,45	0,55	7,12	31,5	17,3
4	0,62	0,38	5,89	28,1	16,3
5	0,73	0,27	5,89	26,8	15,0
6	0,83	0,17	5,89	25,6	13,9
7	0,94	0,06	6,83	24,4	10,8
8	1,00	0,00	-	23,6	-

Tabelle 9 b

System: K - H

Es stehen in Spalte 1: Die lfd. Nummer der Membran.

Es stehen in Spalte 2: Der Gesamtreibungskoeffizient R_L in der entsprechenden Membran in $\times 10^7 \text{ VA s}^2/\text{mol cm}^2$.

Es stehen in Spalte 3: Der Reibungskoeffizient von Kalium R_K in $\times 10^7 \text{ VA s}^2/\text{mol cm}^2$ (siehe Fig. 9 d).

Es stehen in Spalte 4: Der Reibungskoeffizient von Wasserstoff R_H in $\times 10^7 \text{ VA s}^2/\text{mol cm}^2$ (siehe Fig. 9 e).

Nr.	R_L	R_K	R_H
	X	Y	Z
1	5,44	-	129
2	5,58	203	116
3	6,32	199	109
4	7,87	221	128
5	8,26	221	124
6	8,28	212	115
7	8,08	197	87
8	7,87	186	-

(Strich bedeutet: Nicht definiert).

Tabelle 9 c

System: K - H

Es stehen in Spalte 1: Die lfd. Nummer der Membran.

Es stehen in Spalte 2: $R_L c_L / c_F = R_1 \gamma_1 + R_2 \gamma_2$
in $X 10^7 \text{ VA s}^2 / \text{mol cm}^2$.

Es stehen in Spalte 3: $R_K \gamma_K = R_1 \gamma_1$
in $Y 10^7 \text{ VA s}^2 / \text{mol cm}^2$.

Es stehen in Spalte 4: $R_H = R_2 \gamma_2$
in $Z 10^7 \text{ VA s}^2 / \text{mol cm}^2$.

Siehe Fig. 9 f.

Nr.	$R_L c_L / c_F$	$R_K \gamma_K$	$R_H \gamma_H$
	X	Y	Z
1	129	0	129
2	132	37	95
3	149	89	60
4	186	137	48
5	195	162	33
6	196	176	20
7	191	185	5
8	186	186	0

Fig. 9 a System: K - II

Das Verhältnis von Wasser- zu Ionenstrom in Abhängigkeit vom Molenbruch
(Spalte 3 gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 9a).

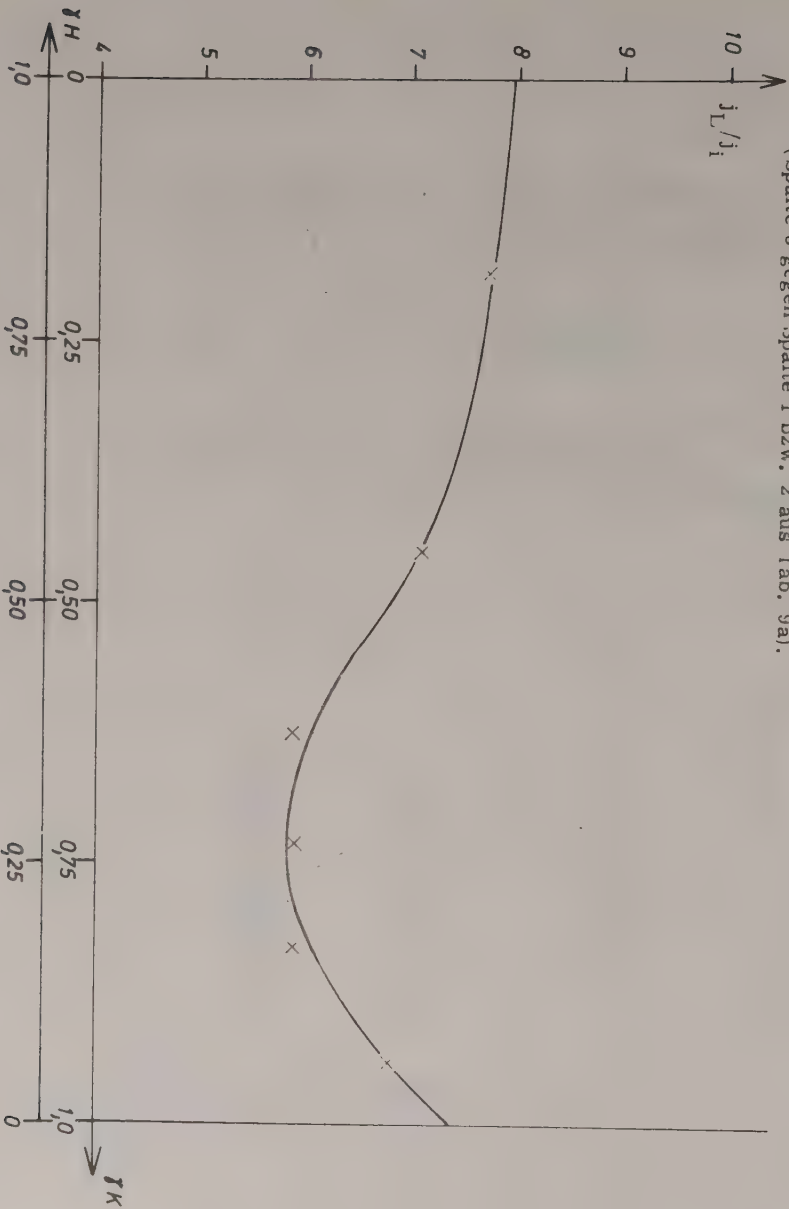


Fig. 9 b System: K - H

Das Verhältnis des Reibungskoeffizienten von Kalium zum Gesamtreibungskoeffizienten in Abhängigkeit vom Molenbruch (Spalte 4 gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 9a).

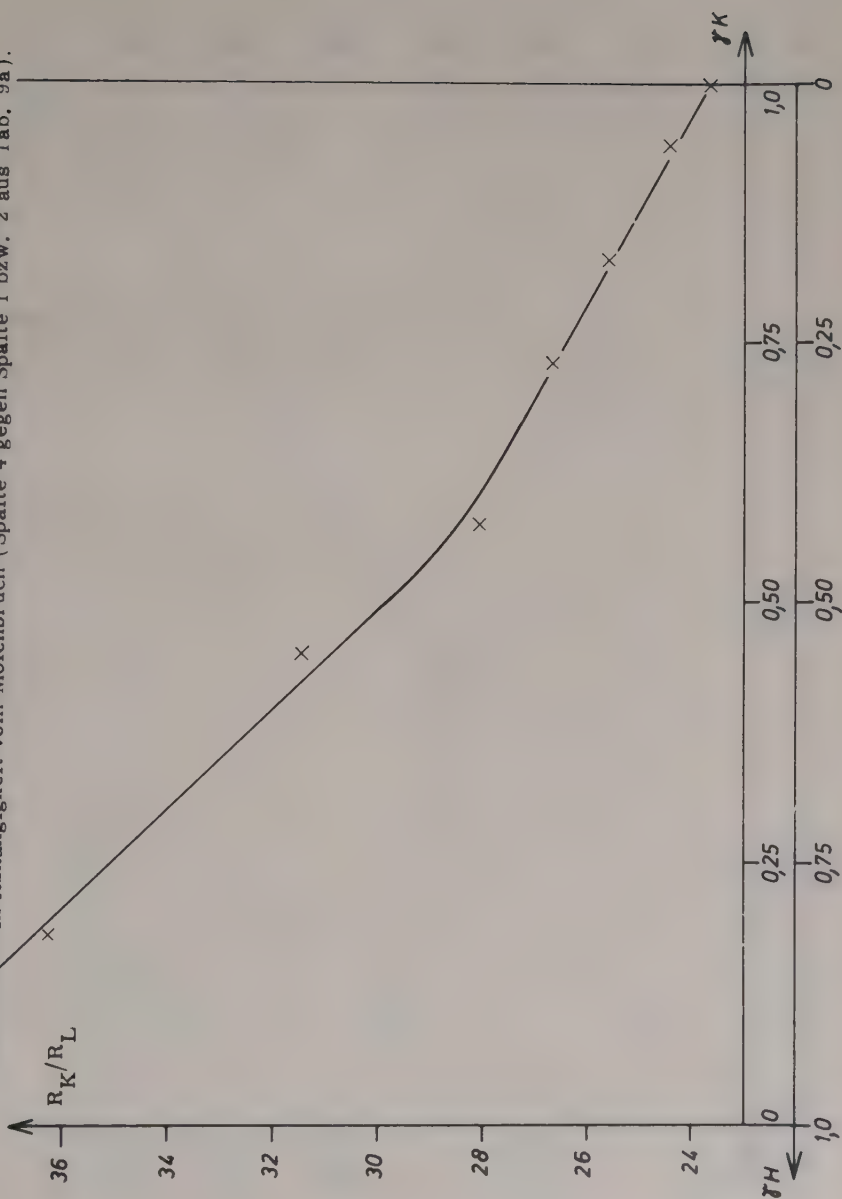


Fig. 9 c System: K - II

Das Verhältnis des Reibungskoeffizienten von Wasserstoff zum Gesamtreibungskoeffizienten in Abhängigkeit vom Molenbruch (Spalte 5 gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 9a).

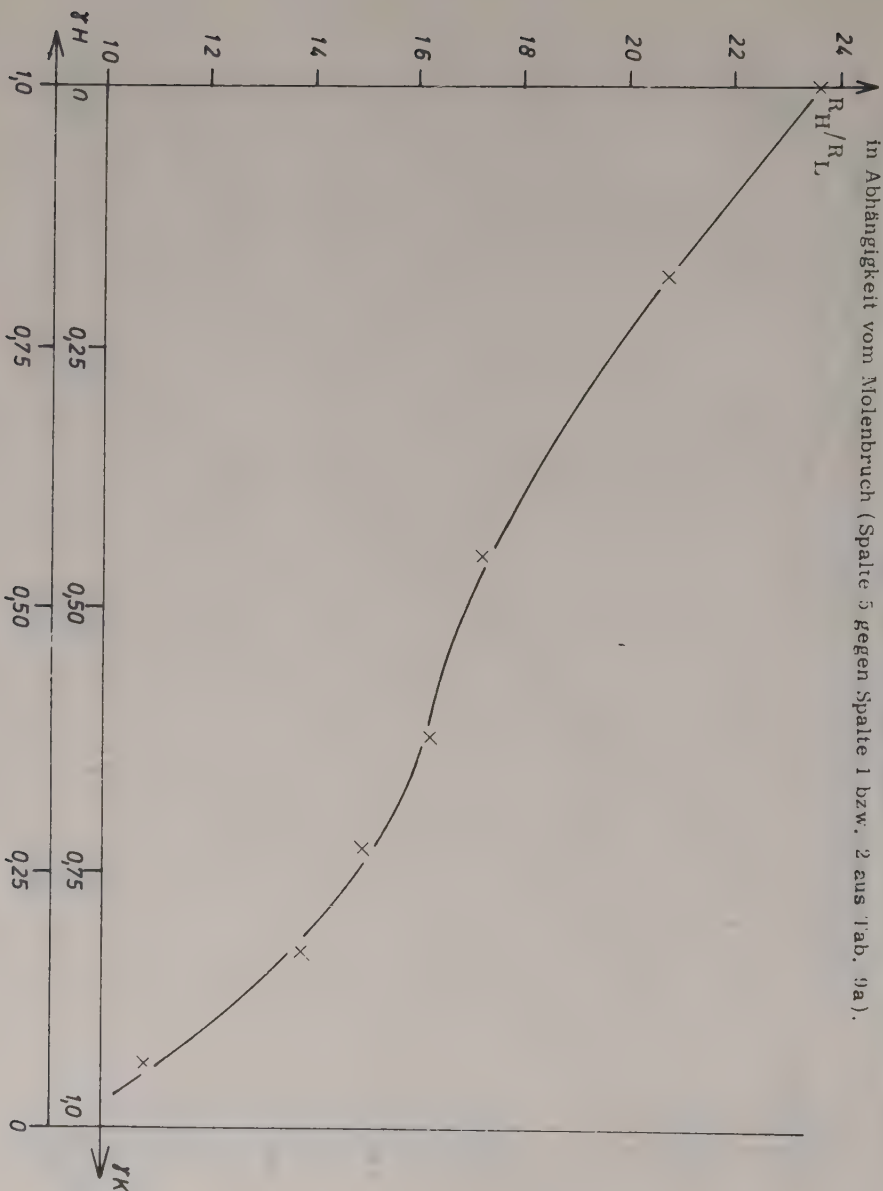


Fig. 9 d System: K - H
Der Reibungskoeffizient von Kalium in Abhängigkeit vom Molenbruch
(Spalte 2 aus Tab. 9b gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 9a).

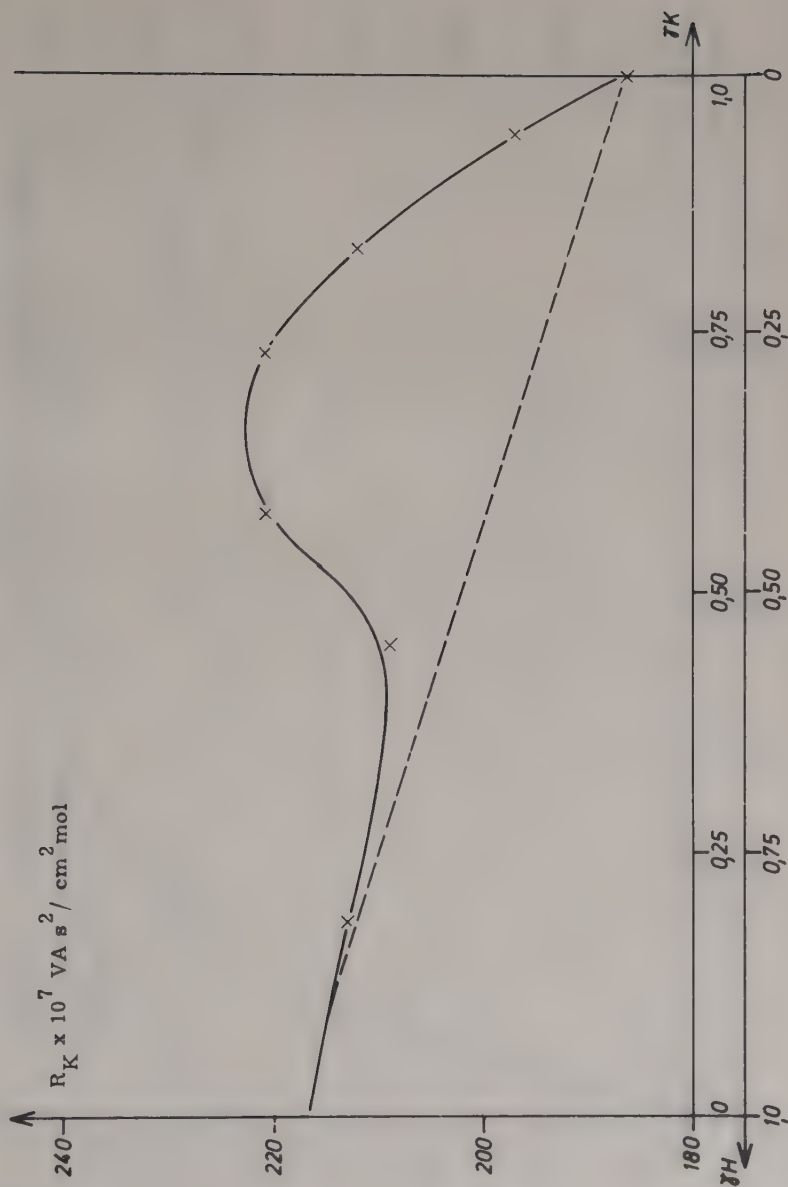


Fig. 9 e System: K - H

Der Reibungskoeffizient von Wasserstoff in Abhängigkeit vom Molenbruch
(Spalte 3 aus Tab. 9b gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 9a).

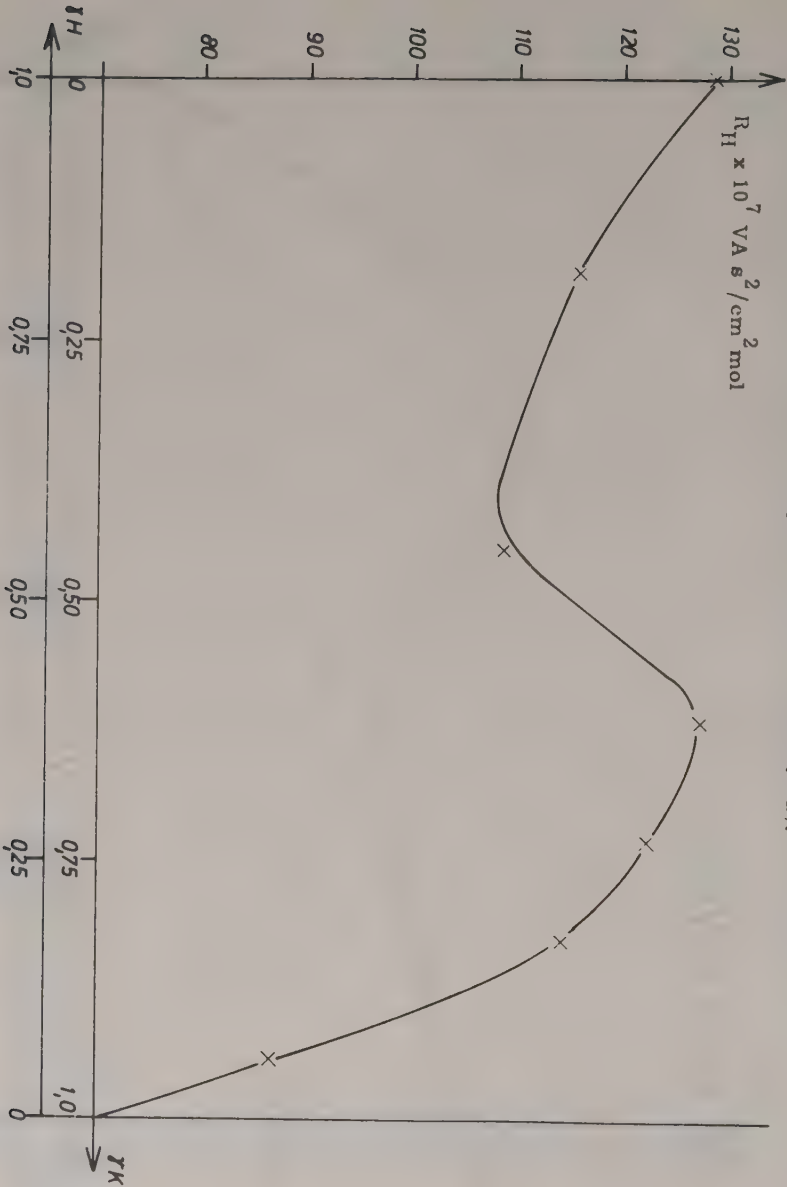
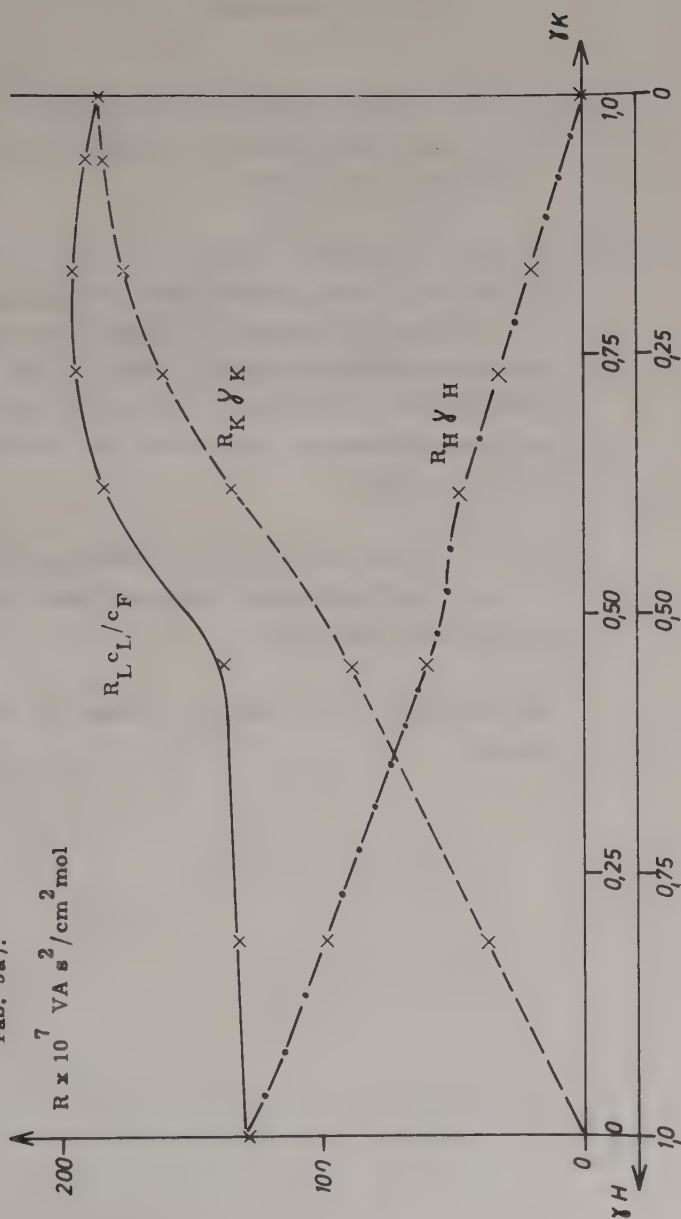


Fig. 9 f System: K - H

Der Gesamtreibungskoeffizient, dargestellt als Summe der Reibungskoeffizienten der Ionen, in Abhängigkeit vom Molenbruch (Tab. 9c gegen Spalte 1 bzw. 2 aus Tab. 9a).



Lebenslauf

Als Sohn des Diplomwirtschafters Hans Hahl und seiner Ehefrau Margot, geb. Müller, wurde ich, Stephan Hahl, am 12. 10. 1944 in Malsing (Bayern) geboren.

Ich besuchte die Gebele-Volksschule in München von Januar 1951 bis Juli 1954, danach von September 1954 bis Dezember 1959 das Max-Gymnasium in München. Mein Abitur legte ich im Juni 1963 im Humanistischen Gymnasium Amberg ab, das ich seit Januar 1960 besuchte. Ab November 1963 studierte ich in München an der Universität Physik. Ich beendete mein Studium 1972 im Juni mit dem Diplom.

Am 1. 9. 1972 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Dickel am Physikalisch-Chemischen Institut München mit der vorliegenden Dissertation.

Seit September 1971 bin ich mit Elfriede, geb. Redlich verheiratet.

